Tome 50 N° 5 Mai 1953

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

Pages

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES AMIDES ET DE LA LIAISON PEPTIDIQUE

par Georges CARPÉNI et Jacques CHOUTEAU
(Laboratoires de Chimie S.P.C.N. et de Physiologie Générale de la Faculté des Sciences de Marseille)

Manuscrit reçu le 7-10-52

La présente étude est basée, en particulier, sur deux séries de données expérimentales : 1°) électrométriques (hydrolyse, surtout alcaline) ; 2°) spectrographiques (bandes d'absorption IR à 6 μ). Pour rendre compte du comportement physico-chimique de la fonction amide, et de la liaison peptidique qui en résulte, les auteurs ont procédé à un examen critique de nombreux autres résultats de la littérature. Afin d'éliminer les contradictions rencontrées et rassembler en un tout homogène l'ensemble étudié, un essai théorique de coordination s'imposait. Il a effectivement été entrepris, après conclusion des expériences électrométriques, et nous a conduit tout d'abord à fixer deux hypothèses de travail essentielles. Les nombreuses conséquences qui en dérivent sont analysées : en première partie, pour tout ce qui concerne les conceptions générales et l'électrochimie, — en troisième partie, pour tout ce qui est relatif aux spectres IR. Pour des raisons d'exposition, les résultats expérimentaux ont été développés en deuxième partie, entre la théorie générale et les applications IR.

1. INTRODUCTION THÉORIQUE.

La structure intime de la fonction amide — surtout sous sa forme N-monosubstituée telle qu'elle se présente dans la liaison peptidique — n'est pas encore entièrement élucidée, malgré le grand nombre de recherches entreprises dans ce but. Des méthodes très variées ont été employées : les résultats acquis par voie purement chimique ont été complétés par de nombreuses données physico-chimiques (spectres de rayons X, spectres d'absorption UV et surtout IR, mesures cinétiques d'hydrolyse, déterminations cryoscopiques, de solubilité, moments électriques, etc). On pouvait espérer, en effet, qu'en multipliant les moyens d'approche, des perspectives nouvelles et complémentaires permettraient de recouper les diverses conceptions formulées et conduiraient ainsi à la résolution complète du problème.

Si nos connaissances actuelles sur le comportement général, statique et dynamique, du groupement -CO.NH- sont malgré tout satisfaisantes, on ne peut nullement admettre que le problème soit vraiment résolu. Aucune théorie n'a réussi à s'imposer, des divergences sérieuses subsistent entre les auteurs. Une analyse un peu poussée montre cependant que cet état de choses provient, en premier lieu, de l'absence d'une vue d'ensemble. Dans le présent mémoire, nous essayons de dégager une *conception chimique* générale qui puisse cadrer d'une manière satisfaisante avec l'ensemble des données expérimentales connues.

Pour éviter toute dispersion dans l'analyse, nous devons d'abord situer et délimiter le problème. Parmi les multiples aspects possibles de celui-ci, l'un nous paraît théoriquement plus représentatif : celui qui concerne l'*hydrogène mobile* des amides surtout N-monosubstitués, hydrogène envisagé tantôt lié à l'azote, dans la forme amide vrai, tantôt à l'oxygène, dans le tautomère iminol. Par ailleurs, l'étude des *solutions aqueuses* sera primordiale : ce sont, en effet, dans ces solutions, exclusivement, qu'interviennent toutes les réactions intéressant les constituants peptidiques de l'organisme vivant.

Parmi les nombreuses séries d'expériences effectuées sur notre sujet, deux séries nous paraissent d'une importance plus grande et sont relatives à l'*hydrolyse*, d'une part, aux *spectres d'absorption IR*, d'autre part. Par suite de la présence, essentielle pour nous, d'un *hydrogène mobile dans le groupe réactif* -CO.NH-, l'un des premiers objectifs que nous nous sommes assignés d'atteindre était la détermination de sa constante de dissociation acide. Or, si l'on tient compte du caractère amphotère négligeable de la fonction amide en général, l'acidité cherchée pouvait être présumée extrêmement faible et, par conséquent, décelable uniquement en milieu fortement alcalin. L'expérience montre, cependant, que des phénomènes secondaires viennent singulièrement compliquer les données, soit en *décomposant* l'amide (ou le peptide) par hydrolyse, soit en l'*éliminant* de la solution par relargage (*). Si l'on

(*) On trouvera dans la partie expérimentale des indications sur les produits formés par hydrolyse et, également, sur les zones de relargage.

désigne par k'_a et k'_b les constantes de dissociation respectivement acide et basique d'un amide-amphotère quelconque, tel que R-CO.NH-R', il résulte de ce qui précède que la constante k'_a, en particulier, ne pourra guère être atteinte (*). Bien que l'étude du relargage proprement dit soit susceptible de fournir des renseignements utiles pour notre problème, l'analyse de l'hydrolyse présente pour nous un intérêt plus direct, puisqu'elle concerne la phase aqueuse.

La cinétique de l'hydrolyse des amides et des peptides est assez bien connue dans l'ensemble et on sait, en particulier, que ses *constantes de vitesse* sont nettement plus fortes en milieu basique qu'en milieu acide (cf. [15], [23]). Nos observations ne devaient donc pas porter sur la *marche* de l'hydrolyse, mais plutôt sur la *composition* d'un état d'équilibre. Pour des raisons expérimentales, nos mesures n'ont pas été effectuées sur un mélange en équilibre stable, mais sur un état intermédiaire, moyennement stable : l'analyse électrométrique se faisait après 15 heures de séjour de l'amide dans la solution de *p*H élevé (température constante : 25°).

L'essentiel de notre étude expérimentale pourrait se résumer comme suit : 1°) la coupure hydrolytique a lieu, du moins avec une vitesse suffisante, à partir d'un *seuil de pH*, ou, ce qui revient au même, d'un potentiel alcalin défini ; 2°) lorsque plusieurs coupures sont possibles, chacune pourrait se caractériser par un seuil différent, d'où existence de *seuils de potentiel multiples et spécifiques*.

Les considérations théoriques qui vont suivre ont été développées à la suite d'un examen critique des résultats expérimentaux concernant surtout : 1°) l'hydrolyse (constantes de vitesse différentes en milieux acide et basique ; seuils de potentiels, etc.) ; 2°) les spectres d'absorption IR (régions 3 μ et 6 μ) (*) ; elles ont, d'autre part, pour origine des travaux plus anciens de l'un de nous (**), travaux qui ont largement été extrapolés pour les besoins présents. Dans ce but, nous avons tout d'abord rapproché les constantes k'_a et k'_b, très faibles, de l'amide-amphotère R-CO.NH_2, des constantes k_a et k_b des *constituants primaires*, respectivement acide R-COOH et basique NH_3, du *complexe amide hydraté*, R-CO.NH_2.H_2O, fourni par déshydratation interne du sel d'ammonium R-COO.NH_4, d'après (***) :

R—C(=O)—OH + NH_3 (****)

a) sel dissocié : $[R—C(O)(O)]^-$. $[NH_4]^+$

b) sel non dissocié :

R—C(=O…H—N(H)(H))—O—H ⇌ (lent / rapide) R—C(O—H)(O—H)(N—H, H) ⇌ (rapide / lent) R—C(O…H)=N(H)…O(H)(H)

intermédiaire instable : diol aminé — forme limite : iminol hydraté

⇌ tautomérie particulière (*****)

forme limite : amide hydraté: R—C(=O…H—O(H))—N(H)(H)

↕ mésomérie (******)

forme limite : dipol hydraté: R—C(O$^{(-)}$…H)=N$^{(+)}$(H)(H)…O(H)

(*) La constante k'_b semble plus accessible, parce que : 1°) les vitesses d'hydrolyse sont nettement plus faibles en milieu acide (voir plus loin) ; 2°) le caractère « basique » des amides est, en général, plus marqué. Des déterminations, peu nombreuses d'ailleurs, ont effectivement été faites pour k'_b (non pour k'_a), mais elles restent assez douteuses et ne concernent pas toujours des solutions aqueuses pures (cf. [19] ; en milieu acide acétique : cf. [7], p. 544).

(*) Pour une revue d'ensemble relative aux spectres IR, (cf. [16], [22].)

(**) Voir, par exemple, la définition des notions d'estérifications potentielles et effectives dans ([2]).

(***) Dans ces réactions en solution *aqueuse*, les amides sont considérés comme étant non associés, ce qui paraît légitime, sauf peut-être pour les amides N-disubstitués (cf. [12]).

(****) Pour les sels d'amines : 1°) primaire : R-COOH + R'NH_2 → RCONHR'.H_2O ; 2°) secondaire : R-COOH + R'R'' NH → RCONHR'R''.H_2O. D'une manière générale : *R* désigne un radical *fixé au carbone*, *R'* et *R''* des radicaux *liés à N*.

(*****) Si l'on tient compte de ce que les imino-éthers paraissent plus stables à basse température (cf. [12]), on est tenté de conclure que la forme (énergétiquement) la plus stable à la température ambiante est la forme iminol.

(******) On pourrait réunir ces deux formes limites mésomères en une même formule représentative unique, dans laquelle (—) et (+) désignent des charges fractionnaires (1/2, 1/4 ou autres) : R—C(O$^{(\delta -)}$…H)=N$^{(\delta +)}$(H)(H)…O(H)

Il convient de souligner le caractère particulier de la tautomérie amide-iminol ici envisagée. Cette tautomérie résulte, en effet, non pas d'une migration directe d'un proton, lié à l'azote, sur l'oxygène carbonylique, mais s'opère par l'intermédiaire d'une molécule du *solvant eau* [1]. Comme de très faibles déplacements du proton sont suffisants pour la réalisation de cette tautomérie, on conçoit que celle-ci puisse avoir lieu d'une manière particulièrement facile.

De nombreuses raisons nous incitent non seulement à admettre l'existence du complexe (« sel interne ») amide hydraté $R\text{-}CO.NH_2.H_2O$ sous ses différentes formes précédentes, mais encore *à attacher à la molécule d'eau complexée d'hydratation un rôle essentiel pour toutes les réactions des amides et, partant, des peptides en solutions aqueuses* (*). C'est ce point de vue qui sera développé dans toute la suite de ce mémoire.

Compte tenu de ces conceptions, nous pouvons maintenant :

1°) définir un *caractère prépondérant*, acide ou basique, de l'amide-amphotère, en calculant son pH isoélectrique d'après la formule :

$$pH_I = 7 + \frac{p\dot{k}_a - p\dot{k}_b}{2} = 7 + \frac{pk_a - pk_b}{2} \quad (**)$$

2°) remarquer que si la basicité de l'amide- (ou peptide-) amphotère est attribuable au *groupe azoté* (à doublet solitaire $|N\equiv$), par contre son acidité sera imputable au groupe carbonyle $C{=}O$ (oxhydrylé C-OH dans la forme iminol).

Cependant, le rôle du pH apparaît ainsi nettement. En utilisant encore d'anciennes conceptions de l'un de nous, sur les équilibres de condensation-dégradation en fonction du pH (cf. [2], [3]), nous sommes amenés à envisager des *liaisons H stables en milieu acide et instables en zone alcaline*. C'est sur la base de ces remarques que deux hypothèses de travail essentielles ont été mises au point. En voici les énoncés :

1°) En solution aqueuse, acide, neutre ou même faiblement alcaline, l'amide (ou le peptide) est considéré comme un complexe hydraté $R\text{-}CO.NH_2H_2O$ (ou $R\text{-}CO.NH\text{-}R'.H_2O$, etc.) du sel ammoniacal $R\text{-}COO.NH_4$ (ou $R\text{-}COO.NH_3\text{-}R'$, etc.) (cf. [4]).

2°) L'influence spécifique des ions H^+ sur les équilibres des amides et peptides en solution aqueuse, se traduit par un renforcement des liaisons H en milieu acide et, au contraire, par un relâchement ou même une coupure de ces mêmes liaisons en milieu fortement basique. L'action du milieu sera d'autant plus forte que les activités H^+ ou OH^- seront elles-mêmes plus élevées (cf. [5]).

Sans entrer dans les détails relatifs aux spectres IR, que nous examinerons plus loin (troisième partie), indiquons maintenant, en nous aidant des deux hypothèses qui viennent d'être formulées, quelles sont les diverses possibilités réactionnelles des trois formes limites indiquées pour les amides (ou les peptides) en général :

1°) Forme réactive : complexe amide hydraté.

a) milieu acide : liaisons H renforcées ; apparition de l'amide-*cation à l'azote* :

+ A^-. H^+ acide fort, dissocié —réaction primaire, rapide→ forme amidonium *stable* (*cycle plan*) →

—réaction d'addition, très lente→ sel du cation diol-amidonium, *instable* —hydrolyse, rapide→ $[NH_4]^+$. A^- + R-C(=O)-O-H

(*) Lorsqu'il s'agit d'amides purs ou de solutions d'amides dans d'autres solvants que l'eau, les liaisons H des schémas précédents ont évidemment lieu non entre amides et molécules d'eau, mais entre molécules d'amides ou, éventuellement, entre amides et solvants. Dans le cas des liaisons H *inter*moléculaires entre amides seuls, les conceptions précédentes rejoignent, en partie, celles de Hunter (« tautomérie mésohydrique ». Cf. [14]).

(**) En notation habituelle : pk_a = colog k, etc. (cf. [4]). Exemple d'application : si $R = CH_3$ et $R' = CH_3$, k_a $(CH_3COOH) = 1,86.10^{-5}$ et k_b $(CH_3.NH_2) = 5.10^{-4}$ (cf. [7]), d'où $pH_I = 7 + (4,73\text{-}3,30)/2 \# 7,7$: caractère nettement *basique* pour le N-méthylacétamide. Signalons que le pH *mesuré* des solutions aqueuses de ce composé est, d'après un mémoire récent [19], égal à 4, ce qui sembie contredire nos prévisions. En réalité, ainsi que nous avons pu le constater nous-mêmes, cette valeur est due à une impureté d'acide acétique, de l'ordre de 3 à 5 %, difficile sinon impossible à éliminer (il en est de même pour le N-éthylacétamide : voir 2e partie, expérimentale).

b) milieu (fortement) basique : liaisons H coupées ; apparition de l'amide-*anion à l'oxygène* :

R, C, O, H, N, H, H, O, H, H + Me⁺ . OH⁻ (base forte, dissociée) —réaction primaire, rapide→ R, C, O, N, H, H (amide déshydraté, *peu stable*) + $O^{(-)}$. $Me^{(+)}$ . . . /O(H)(H) →

—réaction d'addition, assez lente→ R, C, $O^{(-)}$, H—N, O, H, H (sel de l'anion diol-aminé, *instable*) . $Me^{(+)}$ . . . /O(H)(H) —hydrolyse, rapide→ NH_3 + [R — C(O)(O)]⁻ . Me⁺ . OH_2

2°) Forme réactive : dipol (imidonium-ol) hydraté.

a) milieu acide : liaisons H renforcées ; amide-*cation à l'azote* :

R, C, $O^{(-)}$, H, $N^{(+)}$, H, H, /O, H + A⁻ . H⁺. —réaction primaire, rapide→ R, C, O, H, $N^{(+)}$, H, H, /O, H, H (forme imidonium-ol *moyennement stable*) + $A^{(-)}$ →

—réaction d'addition, très lente→ R, C, O — H, H, N, (+), H, H, O, H (sel du cation diol-amidonium, *instable*) + A —hydrolyse, rapide→ $[NH_4]^+$. A⁻ + R — COOH

b) milieu (fortement) basique : liaisons H coupées ; amide-*anion à l'oxygène* :

R, C, O/ (−), H, $N^{(+)}$, H, H, |O, H + Me⁺ . OH⁻ —réaction primaire, rapide→ R, C, $O^{(-)}$, $N^{(+)}$, H, H (dipol déshydraté, *peu stable*) $Me^{(+)}$. . . /O(H)(H) $O^{(-)}$(H) →

—réaction d'addition, assez lente→ R, $O^{(-)}$, H — N, O, H, H (sel de l'anion diol-aminé, *instable*) $Me^{(+)}$ . . . /O(H)(H) —hydrolyse, rapide→ NH_3 + R — COO⁻ . Me⁺ . OH_2.

3°) Forme réactive : iminol hydraté.

a) milieu acide : liaisons H renforcées ; amide-*cation à l'azote* :

R, O, C, H, N, O, H, H, H + A^{-} . H^{+} —réaction primaire / rapide→ R, O, C, H, $N^{(+)}$, O, H, H, H, H + A^{-} →

forme imidonium-ol
moyennement stable

—réaction d'addition / très lente→ R, O—H, H, C, N, O, (+), H, H, H —hydrolyse / rapide→ $[NH_4]^{+}$. A^{-} + R COOH

sel du cation diol-amidonium, *instable*

b) milieu (fortement) basique : liaisons H coupées ; amide-*anion à l'oxygène* :

R, O, C, H, N, O, H, H, H + Me^{+} . OH^{-} —réaction primaire / rapide→ R, $O^{(-)}$, C, N, O, H, H, H, $Me^{(+)}$— O, H, H →

—réaction d'addition / assez lente→ R, $O^{(-)}$, C, H—N, O, H, H, $Me^{(+)}$ --- O, H, H —hydrolyse / rapide→ NH_3 + R — $COO^{(-)}$. $Me^{(+)}$. OH_2

sel de l'anion diol-aminé, *instable*

En comparant les divers stades des réactions envisagées, deux séries de remarques peuvent être faites : les unes concernent le côté structural (thermodynamique) ; les autres, l'aspect cinétique de la question :

1. — Du point de vue structure, on s'aperçoit que les trois formes *instables* des milieux acides sont identiques entre elles (= cation diol-amidonium), tout comme le sont les trois formes *instables* des milieux basiques (= anion diol-aminé). Ce qui change, dans les représentations respectives des trois formes réactives considérées, ce sont essentiellement les formes *primaires* intermédiaires. Parmi celles-ci, relevons plus particulièrement : 1°) la forme cationique *amidonium* : elle paraît avoir, par suite de son *cycle plan* à deux liaisons H, une cohésion plus forte que celle imidonium-ol ; 2°) la forme *déshydratée de l'amide* : elle se présente comme éminemment favorable au relargage, souvent observé (cf. deuxième partie). En fait, on ne peut guère concevoir, pour ces milieux fortement basiques, de véritables sels d'amides (ou de peptides) que pour les métaux « complexants » tels que le cuivre, le nickel, le cobalt, etc. et encore, mais à un degré moindre, le calcium, le magnésium, etc. Dans *ces* cas, la résistance à l'hydrolyse de la fonction amide serait plus forte, par suite de liaisons covalentes ou coordinatives contractées entre les éléments cités et les atomes

sensibles du groupe amide, c'est-à-dire l'azote et l'oxygène (*).

2. — En ce qui concerne la cinétique, nous avons envisagé toutes les réactions primaires de « salification » et toutes les hydrolyses finales comme étant *rapides ou faciles* (**). Les réactions d'addition sur les doubles liaisons C=O ou C=N ont, par contre, été supposées plus ou moins *lentes ou difficiles* (**) et c'est ce qui les rend responsables non seulement des vitesses d'hydrolyses, nettement différentes des milieux acides et basiques, mais encore des seuils de potentiel de coupure hydrolytique observés (seuils simples et seuils multiples ; voir précédemment). En particulier, les réactions d'addition en milieu acide étant supposées plus lentes qu'en milieu basique, — par suite de la plus grande stabilité probable des formes cationiques acides (amidonium surtout, comme signalé), par rapport à celles anioniques basiques — les hydrolyses acides seront elles-mêmes plus lentes que celles en milieu alcalin.

On peut remarquer incidemment que, du point de vue électrochimique, les formes *ionisées*, inactives généralement dans le domaine des pH habituels par suite du caractère amphotère trop faible des amides, peuvent devenir au contraire *très réactives* en milieu fortement acide ou basique. La présence de ces formes ionisées, ne fut-ce qu'en quantités infimes, justifierait la susceptibilité particulière des molécules d'amides et peptides en ces milieux de pH extrêmes.

2. DONNÉES ÉLECTROMÉTRIQUES SUR L'HYDROLYSE ALCALINE DE QUELQUES AMIDES ET PEPTIDES SIMPLES.

Nous avons déjà signalé, dans l'Introduction, que la détermination de la constante de dissociation *acide* des amides était impossible, par suite de l'incompatibilité entre ces molécules et le milieu fortement basique nécessaire. Comme on le sait, cette incompatibilité a pour conséquence soit l'hydrolyse soit le relargage des produits dissous. L'étude de la phase hydrolysée aqueuse étant pour nous plus utile que celle de la phase relarguée non aqueuse (= amide pur !), nos mesures ont porté sur l'analyse des produits formés par hydrolyse alcaline et cela essentiellement en fonction de la concentration en soude de la solution hydrolysante : 1°) pour un rapport [amide]/[soude] constant (*) ; 2°) pour une concentration en amide constante mais *faible* par rapport à celle de la soude (**). Les résultats qui vont être donnés représentent donc les courbes suivantes : 1°) E_M (ou pH) = f([NaOH] ; [amide]/[soude] = constante) ; 2°) E_M (ou pH) = f([NaOH] ; [amide] = constante ≤ [NaOH]/10) (***).

Pour ne pas nous heurter dès le début à des cas trop compliqués, nous avons préféré commencer cette étude électrométrique préliminaire en choisissant quelques amides et peptides simples. Délaissant le formamide en tant que chef de file trop particulier, nous avons pris comme premier représentant l'*acétamide* non substitué. La liaison peptidique étant essentiellement constituée par l'enchaînement -CO.NH-, nous nous sommes d'abord adressés aux amides N-mono substitués : 1°) *ouverts* : N-méthyl- (****) et N-éthylacétamides et 2°) cyclique : caprolactame ; — ensuite aux peptides *linéaires* : di- et triglycine — puis *cyclique* : dicétopipérazine.

a. Technique.

Les expériences consistent dans la détermination des potentiels de piles, à jonction liquide, formées par la réunion des deux demi-éléments que constituent l'électrode à hydrogène et une électrode auxiliaire au calomel. Le schéma de la pile est donc le suivant :

Pile : Pt, H_2 | amide, H^+, NaOH ou (et) HCl ⟫ siphon à agar agar (saturé en KCl et Hg_2Cl_2) } (Solution saturée en KCl et Hg_2Cl_2) Hg_2Cl_2 | Hg

La différence de potentiel mesurée E_M est égale à la somme algébrique de E_H, potentiel de l'électrode à hydrogène — E_C, potentiel de l'électrode au calomel et de ε et ε', potentiels aux jonctions liquides entre la solution en expérience et l'agar du siphon, d'une part, ε — l'agar du siphon et la solution de l'électrode au calomel, d'autre part, ε'. Si ε' peut légitimement être considéré comme nul, il n'en est pas de même de ε : sa valeur est d'autant plus grande

(*) Indépendamment des remarques déjà faites sur l'attribution des caractères acide et basique aux groupes constitutifs, azoté et carbonyle, de l'amide-amphotère, on peut considérer que, par suite de l'électronégativité supérieure de l'oxygène par rapport à l'azote, il est plus probable que les liaisons principales (covalentes) seront à l'oxygène et celles secondaires (du type liaison H) à l'azote (distances interatomiques O-Me très probablement plus faibles que N-Me).

(**) On ne saurait préciser pour l'instant si les gradations considérées sont dues à des différences d'énergie d'activation (« réactions faciles ou difficiles ») ou de facteurs de fréquence (« réactions lentes ou rapides ») ; comme nous le verrons plus loin (voir 2e partie, (C)hydrolyse), c'est la première alternative qui nous paraît plus probable.

(*) Les quantités entre crochets représentent des concentrations exprimées en molg/l.

(**) Ceci afin de conserver à l'hydrolyse, dans cette série d'expériences, un caractère sensiblement monomoléculaire.

(***) E_M étant le potentiel *mesuré* des piles qui sont décrites plus loin.

(****) Les quelques expériences indicatives faites sur ce corps ne sont pas rapportées dans ce mémoire.

que la solution est plus concentrée, aussi bien en ions H^+, OH^- etc..., qu'en amide. La grandeur réelle de ε est inconnue, cependant son *ordre de grandeur* peut être déterminé à l'aide, par exemple, de comparaisons avec des solutions d'acides ou de bases fortes à différentes concentrations, solutions pour lesquelles on connaît le coefficient d'activité moyen $f_\pm$. Si l'on désirait exprimer les résultats non en E_M mais en E_H (ou en pH), il faudrait tenir compte des potentiels ε, puisque E_H (= — 0,059 pH, à 25°) = E_M — E_C — ε. Or, le calcul approché de ε montre (*) que les corrections à introduire sont, pour les solutions concentrées ou très concentrées, d'un ordre de grandeur de quelques millivolts à plusieurs dizaines de mv, ce qui, bien souvent, rendrait les données pH plutôt illusoires. Pour éviter ces corrections, trop incertaines, nous avons préféré présenter les résultats sous les deux formes : 1°) potentiels directement mesurés E_M et 2°) valeurs pH, approchées seulement, obtenues en négligeant ε. Si les conditions expérimentales sont suffisamment bien précisées, et nous nous sommes toujours astreints à le faire, les résultats sont parfaitement reproductibles, ce qui, pour une recherche basée surtout sur des comparaisons de grandeurs plutôt que sur les valeurs absolues de celles-ci, est le facteur de beaucoup le plus important.

Du point de vue purement expérimental, il convient de noter les détails suivants :

1°) L'appareillage utilisé permettait d'opérer, sous des conditions d'étanchéité parfaites (**), avec de très faibles volumes de solution (un cc même, si nécessaire), certains corps étant ou difficiles à obtenir ou très chers : vase de forme tronconique, pourvu de tubulures indispensables à l'introduction de plusieurs électrodes, du siphon à agar, d'un thermomètre, de la pointe d'une burette ou microburette, etc. ; des robinets permettent, de même, le réglage commode du courant d'hydrogène ou l'isolement complet d'avec l'atmosphère extérieure.

2°) Les variations de température pouvant être importantes, nous avons opéré dans un thermostat à eau, maintenu à 25° par une circulation d'eau, dans un serpentin en cuivre, l'eau provenant d'un thermostat indépendant, chauffé électriquement et réglé automatiquement à l'aide d'un thermomètre à contact mobile, à 25° ± 0°1 près (thermostat à circulation PROLABO).

3°) Les mesures de potentiel étaient faites par la méthode d'opposition classique, à l'aide d'un potentiomètre à quatre décades (A O I P), l'appareil de zéro étant un galvanomètre à index lumineux (A O I P) d'une sensibilité d'environ 10^{-8} A par mm de déviation. La précision, dans la détermination des potentiels, était donc facilement de 0,1 mV ; la reproductibilité des mesures et l'ensemble des autres erreurs inévitables nous incitent, cependant, à donner nos résultats à ± 0,5 mV près (soit à environ ± 0,01 pH) seulement. Nous attribuons une importance plus grande à la valeur relative des résultats, plutôt qu'à leur grandeur absolue : il est, en effet, souvent plus légitime de *comparer* des résultats à 0,01 pH près, que d'affirmer la valeur absolue à 0,05 pH près. Les erreurs les plus importantes peuvent provenir d'une reproductibilité imparfaite soit des solutions elles-mêmes (*), soit des expériences proprement dites (**).

4°) En ce qui concerne les électrodes à hydrogène : nous avons constamment utilisé *deux* électrodes identiques, plongées ensemble dans la même solution. Lorsque la différence entre les potentiels mesurés était de l'ordre de ± 0,5 mV environ, les électrodes étaient considérées comme trop dyssymétriques, donc « empoisonnées », et devaient être régénérées. On procédait alors soit à une dissolution préalable du dépôt de noir de platine dans l'eau régale bouillante, suivie d'une électrolyse dans de l'acide chloroplatinique (dépôt cathodique), soit simplement à un nettoyage dans le mélange sulfochromique concentré et frais, suivi d'une nouvelle déposition de platine ou simplement d'une hydrogénation par électrolyse dans de l'acide sulfurique dilué. Les potentiels mesurés concordaient en général à moins de 0,2 mV.

5°) L'électrode au calomel, du type saturé, était de temps en temps vérifiée par rapport soit à d'autres électrodes identiques gardées à part, soit à une solution tampon acide (généralement HCl 0,1 M) de pH connu : son potentiel E_C devait être égal à celui indiqué dans les tables de constantes. Nous avons pris E_C (25°) = 0,245 mV. Entre les mesures, l'électrode au calomel était maintenue dans un thermostat réglé à 25°, afin de ne pas subir d'éventuels effets nocifs dus à des variations de température trop importantes. Le modèle d'électrode utilisé permettait d'éviter des contaminations possibles, par les solutions en expérience, grâce à un vase intermédiaire relié à l'électrode proprement dite par un petit siphon d'agar permanent.

Les nombreux siphons d'agar utilisés, pratiquement saturés en KCl et en Hg_2Cl_2, étaient confectionnés à l'aide de tubes Pyrex, semi-capillaires, d'un diamètre intérieur moyen d'un mm ; ils étaient constamment changés, par roulement, après des séjours, de la branche « en expérience », d'abord dans de l'eau distillée (24 heures : les sels absorbés par l'agar sont ainsi

---

(*) Connaissant, par exemple, les concentrations [HCl] et [NaOH] et les coefficients d'activité moyens $f_\pm$ dans ces solutions, on peut remonter (la dissociation de ces électrolytes étant complète) aux activités :

$$(H^+) = f_+ [H^+] = f_\pm [HCl]$$
$$\text{et } (OH^-) = f_- [OH^-] = f_\pm [NaOH] = k_e/(H^+)$$

k_e étant le produit ionique de l'eau. En remplaçant les (H^+), ainsi obtenues, dans la formule générale $E_H^{25°} = 0{,}059 \log (H^+)$, on obtient les potentiels E_H respectifs « théoriques ». La mesure de $E_M (E_H + E_C + \varepsilon)$ permet donc d'atteindre ε(HCl) et ε(NaOH), pour les concentrations employées, en défalquant simplement de E_M les valeurs de E_H, qui viennent d'être calculées, ainsi que celles de E_C (voir tables de constantes).

(**) Pour éviter des rentrées d'oxygène ou de gaz carbonique, la carbonatation étant surtout à craindre pour des solutions très alcalines.

(*) Substances plus ou moins altérées pour différentes raisons : décomposition (chimique ou photochimique), hydratation et hydrolyse, impuretés, variations de titre par évaporation ; action du verre, carbonatation, etc.

(**) Addition de réactifs, comportement défectueux du siphon à agar, variations du courant d'hydrogène d'où projections inévitables et variables, pertes par entraînement gazeux de dérivés volatils formés (amines, acide acétique). Il est à noter que les différences de potentiels résultant de variations de pression atmosphérique, donc de pression d'hydrogène, sont entièrement négligeables devant les autres causes d'erreurs (cf. par exemple [11]). De même, les variations de température ambiante ne sauraient affecter sensiblement le potentiel standard (1,0183 V à 20°) de la pile étalon WESTON, puisque le coefficient de température de celle-ci n'est que de 0,000.04 V/degré (pile du type saturé à toutes températures).

dégorgés), ensuite dans une solution saturée en KCl et Hg_2Cl_2 (24 heures : maintien de l'agar à l'état saturé en ces sels).

6°) L'hydrogène utilisé dans les expériences provenait de bouteilles d'acier livrées par l'industrie (pression de 120-150 kg/cm²) ; fabriqué par électrolyse, il contenait des traces d'oxygène. Des essais préalables ayant montré qu'une désoxygénation effective (*), obtenue à l'aide de spirales de platine chauffées au rouge, ne modifiait nullement les potentiels mesurés, par exemple, avec une solution de soude normale, nous avons renoncé à toute purification et utilisé l'hydrogène tel quel : *a)* pour saturer les solutions et les électrodes en hydrogène, et *b)* pour agiter les solutions après les additions successives de réactifs.

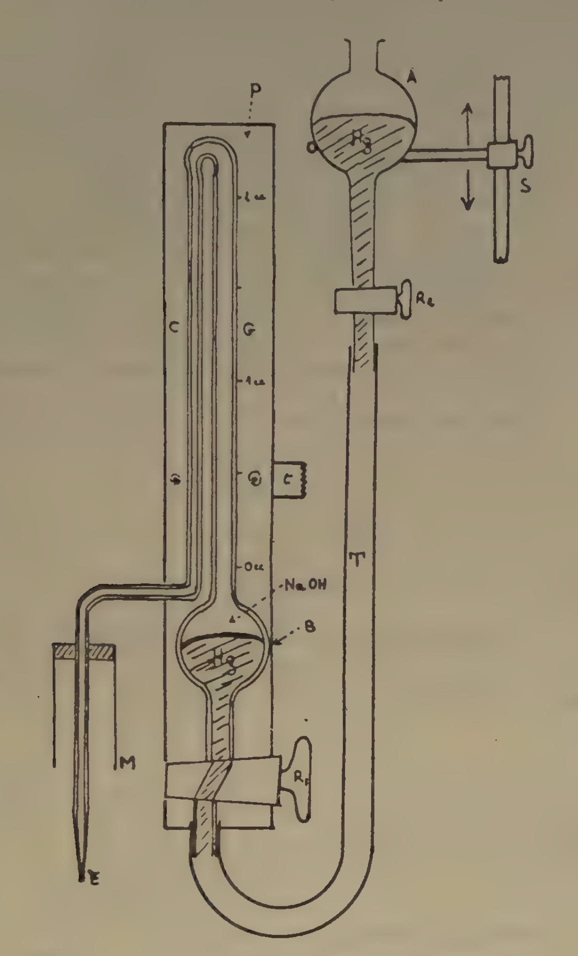


Fig. 1. — Microburette à piston de mercure.

A : ampoule à brome de 200 cc.
S : support à crémaillère.
T : raccord en caoutchouc à vide, souple.
P : planchette-support de la microburette adaptable à un pied-support par la tige métallique *t*.
B : bulbe réservoir de la microburette.
G : tube gradué en 1/100e de cm³ (volume total 2 cm³).
C : tube semi-capillaire.
E : pointe capillaire.
M : manchon cylindrique pour le joint à mercure du vase à titrage.

(*) Il est à noter que les procédés couramment utilisés pour enlever les faibles quantités d'oxygène, contenues dans l'hydrogène commercial, ne sont pas très efficaces. Des essais comparatifs ont, en effet, montré que le passage de l'hydrogène, finement divisé par une plaque en verre fritté n° 1, à travers des colonnes (de 1 m de hauteur) de pyrogallate ou d'hydrosulfite alcalins, laissait subsister des quantités d'oxygène appréciables (formation d'eau après passage sur les spirales de platine chauffées au rouge).

7°) Au sujet des microburettes, utilisées pour ajouter les réactifs, NaOH ou HCl, de très fortes concentrations (jusqu'à 11 fois normales environ), on peut noter qu'elles étaient d'un type un peu spécial, le fonctionnement étant assuré par un piston de mercure. La figure 1 indique tous les détails de construction.

b. Résultats.

Après avoir, au cours d'un titrage « aller » par la soude, déterminé sur la courbe $E_M = f(NaOH)$ les paliers éventuels dus aux fonctions réactives $-NH_2$ ou (et) -COOH, nous gardons la solution très alcaline obtenue (« solution à hydrolyser ») pendant 15 heures à 25°. Pour connaître le taux de l'hydrolyse, on procède à un titrage « retour » par HCl et mesure graphiquement la largeur des paliers correspondant aux fonctions basiques ($-NH_2$) et acides (-COOH) formées. Les potentiels de demi-paliers E½ (ou les *pk*) sont, en général, suffisamment bien caractérisés pour empêcher toute confusion (*) ; des recoupements entre paliers sont, de plus, fréquents, aussi l'analyse électrométrique est-elle assez sûre, pour une précision de l'ordre de ± 2 à 3 %.

Les colonnes des tableaux suivants contiennent : 1) les concentrations en amide de la « solution à hydrolyser » ; 2) les concentrations en soude de cette même solution ; 3) les potentiels E_M^o en *m*V au début du titrage « aller » (amide pur en solution) ; 4) les potentiels E_M^R en *m*V au début du titrage « retour » (après repos de 15 heures de la « solution à hydrolyser » à 25°) et, éventuellement, entre parenthèses, les potentiels E_M^f en *m*V (**) mesurés à la fin du titrage « aller », c'est-à-dire pour la « solution à hydrolyser », *avant* le repos de 15 heures ; 5) les taux d'hydrolyse %, calculés d'après l'analyse électrométrique effectuée comme indiqué.

Acétamide (CH_3-CO.NH_2). — Produit solide de chez PROLABO, recristallisé de l'eau. Potentiels E½ : environ 800-810 mV pour la fonction NH_4OH ($pk_{ab}^{25°} = 9{,}24$ ([8])) (***) et environ 500-507 mV pour la fonction CH_3COOH ($pk_a^{25°} = 4{,}75$ ([8])). On observe une perte notable en NH_3 pendant le titrage « retour ». L'extrapolation de la courbe % hydrolyse $= f(E_M^f)$ conduit à la valeur limite (= *seuil de potentiel*) de $E_M^f = 980$ mV pour 0 % hydrolyse. Pour les solutions plus diluées, on constate une légère carbonatation en fin de titrage E½ (CO_3H^-) = 687 mV environ.

(*) On remarque certaines variations de E½ suivant les conditions expérimentales : concentrations en amides et force ionique totale.

(**) Si aucune parenthèse ne figure, c'est que $E_M^f = E_M^R$.

(***) $pk_{ab} = pk_e - pk_b$.

I	II	III	IV	V
2,57	8,68	591	1120(1159)	100
0,25(7)	0,86(8)	600	1043(1046)	67
0,025(7)	0,086(8)	720	996	17

N-éthylacétamide (CH_3-CO.NH-C_2H_5). Liquide préparé au laboratoire ; redistillé cinq fois entre 200-205° puis une fois à 112-113° sous 24 mm de Hg ; contient malgré tout de 3 à 5 % d'acide acétique comme impureté (d'après les analyses électrométriques). Potentiels E½ de 870 mV environ pour la fonction $C_2H_5.NH_2$ (pk_{ab} = 10,64 (7)) et de 514-518 mV environ pour CH_3COOH. L'hydrolyse observée est assez faible, par suite de relargage (apparent vers $E_M \geq$ 1.080 mV). La zone précédant immédiatement le relargage *visible* est marquée par des potentiels instables (entre 1.080-1.060 mV).

1,88	4,34	472	1107(1143)	10
1,23(5)	5,71	442	1114	4
1,23(5)	1,14	442	1066	7
0,61(7)	0,57	440	1043	3

Dicétopipérazine (syn. anhydride de glycine ou de glycocolle $CH_2 < {CO - NH \atop HN - OC} > CH_2$). — Solide de chez Hoffmann La Roche (N° 9181). Potentiels E½ : de 808 mV pour la fonction basique (-NH_2) de la glycine ($pk_{ab}^{25°}$ = 9,60 (8)) de 360-390 mV pour la fonction acide (-COOH) de la glycine ($pk_a^{25°}$ = 2,31 (8)) de 708-716 mV pour -NH_2 de la diglycine (syn. glycylglycine ; $pk_{ab}^{25°}$ = 8,13 (8)), et de 436-460 mV pour -COOH de la diglycine ($pk_a^{25°}$ = 3,06 (8)). (v. fig. 2).

0,087(2)	3,63(5)	685	1090	100 (*a*)
0,017(4)	0,72(5)	645	1046	50 (*b*)
0,0087(2)	0,363(5)	613	1030	100 (*c*)

(*a*) une molécule de dicétopipérazine s'hydrolyse en deux molécules de glycine.
(*b*) hydrolyse de 50 % en glycine et de 50 % en diglycine.
(*c*) hydrolyse totale en diglycine ; on peut noter que pour une concentration en dicétopipérazine cinq fois plus faible, l'hydrolyse est de même totale en diglycine (E_M^0 = 598 mV, $E_M^R = E_M^f$ = 994 mV).

Caprolactame (syn. anhydride d'acide ε-amino-*n*-caproïque CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)—CO . NH— — Produit solide du laboratoire Champetier, recristallisé trois fois de l'eau. Potentiels E½ de 860-890 mV pour la fonction basique -NH_2 [$pk_{ab}^{25°}$ = 10,75 (8)] et de 460-520 mV pour la fonction acide -COOH de l'acide ε-amino-*n*-caproïque [$pk_a^{25°}$ = 4,43 (8)]. Relargage observé pour E½ de 1.080 mV env. ; zone instable des potentiels vers 1.020-1.060 mV.

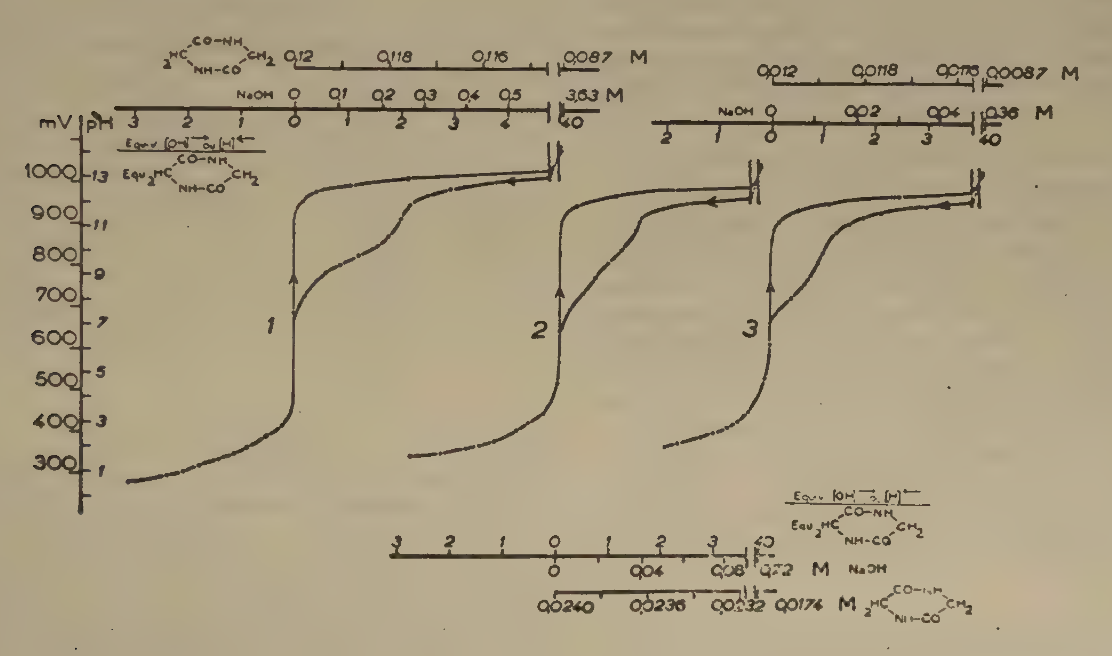


Fig. 2.

1,43(5)	5,71	494	1120	6
0,71(7)	5,71	533	1113(1118)	16
0,28(7)	5,71	541	1111	40
0,71(7)	2,85	538	1085	23
0,28(7)	1,14	547	1058	9

Diglycine (syn. glycylglycine ; chlorhydrate HCl. NH_2-CH_2CO.NH-CH_2-COOH). — Produit solide de chez Hoffmann La Roche. Potentiels E½ : de 728-736 mV à l'aller et de 708-716 mV au retour pour la fonction -NH_2 de la diglycine — de 436-440 mV pour la fonction -COOH de la diglycine — de 806-820 mV pour la fonction -NH_2 de la glycine. E½ peu net pour la fonction -COOH de la glycine. L'hydrolyse est comptée en deux molécules de glycine.

Première série (voir fig. 3)

0,37(7)	4,95	339	1104	100
0,073	1	364	1050	62
0,036(5)	0,5	374	1037	32
0,0073	0,1	394	1000	0

Deuxième série (voir fig. 4 *a*, *b*)

0,29	2,27	—	1072	83
0,14(5)	1,13(5)	—	1056	58
0,058	0,45(4)	—	1033	16
0,029	0,22(7)	—	1019	0
0,014(5)	0,11(3)	—	1004	0
0,005(8)	0,045(4)	—	982	0
0,026	0,21(9)	—	1020	8
0,015(4)	7,1	—	1115	100
0,015(4)	3,54	—	1086	100
0,015(4)	0,68(3)	—	1040	26
0,015(4)	0,32(6)	—	1027	10
0,015(4)	0,04(1)	—	1000	0

Triglycine (syn. diglycylglycine : NH_2-CH_2-CO. NH-CH_2-CO.NH-CH_2-COOH). — Produit solide de chez Hoffmann La Roche. Potentiels E½ : de 714 à 724 mV à l'aller pour la fonction -NH_2 de la triglycine [$pk_{ab}^{25°}$ = 7,91 ([8])] ; de 730 à 756 mV au retour pour -NH_2 de la diglycine ; de 820 à 826 mV au retour pour -NH_2 de la glycine. Pour la solution la plus diluée, on observe un palier basique, E½ = 707 mV, correspondant à la somme di + triglycine.

0,205(5)	5,71	570	1090(1106)	100 (*a*)
0,041(1)	1,14	566	1048(1055)	100} 33} (*b*)
0,020(6)	0,57(1)	565	1040	100 (*c*)
0,004(1)	0,11(4)	566	1003	28 (*c*)

(*a*) hydrolyse avec formation de trois molécules de glycine.

(*b*) 100 % d'hydrolyse de la triglycine en un mélange de diglycine + glycine ; sur la diglycine ainsi formée, 33 % sont hydrolysés à leur tour en glycine. Au total donc : une molécule de triglycine initiale a donné naissance à 0,66 molécules de diglycine + (0,66 + 3 × 0,33) molécules de glycine.

(*c*) pour ces potentiels ($E_M^f = E_M^R$), la coupure hydrolytique a lieu uniquement en diglycine, celle-ci étant stable dans les conditions de l'expérience. Remarquons qu'il se forme également de la glycine, mais seulement en quantité *équivalente* à celle de la diglycine.

c. Conclusions électrométriques.

On peut distinguer parmi les résultats obtenus deux catégories de données, suivant qu'elles concernent : 1°) les phénomènes connexes de relargage (ou redissolution) ; 2°) les réactions d'hydrolyse.

1°) *Relargage.* — D'une manière générale, celui-ci n'intervient que lorsque l'amide considéré est suffisamment soluble tout en étant difficilement hydrolysable. Ainsi, bien que très soluble, l'acétamide est trop hydrolysable pour relarguer ; le caprolactame, par contre, avec une solubilité de 2,5 M seulement, relargue cependant, car sa molécule est relativement stable et réfractaire à l'hydrolyse : on peut atteindre des potentiels élevés, donc une concentration sodique assez forte, pour provoquer la séparation en deux phases (*).

2°) *Hydrolyse.* — Plusieurs remarques peuvent être faites au sujet des réactions d'hydrolyse :

a) Lorsque la concentration en soude, [NaOH], est très largement supérieure à celle de l'amide, la réaction d'hydrolyse peut être considérée comme monomoléculaire. Si, par ailleurs, on opère toujours dans les mêmes conditions (durée d'hydrolyse de 15 heures à 25°) et avec une concentration initiale en amide, $[amide]_0$, constante, le taux d'hydrolyse (= 100 $x/[amide]_0$) sera proportionnel à la concentration de la soude ($[NaOH] \gg [amide]_0$). La courbe donnant x, ou le taux d'hydrolyse, en fonction de [NaOH] devrait être une droite passant par l'origine. La courbe expérimentale qui traduit les mesures effectuées avec la diglycine (voir tableau, deuxième

(*) Il y a, en effet, baisse très notable de solubilité en solution alcaline (cf. [1], p. 22).

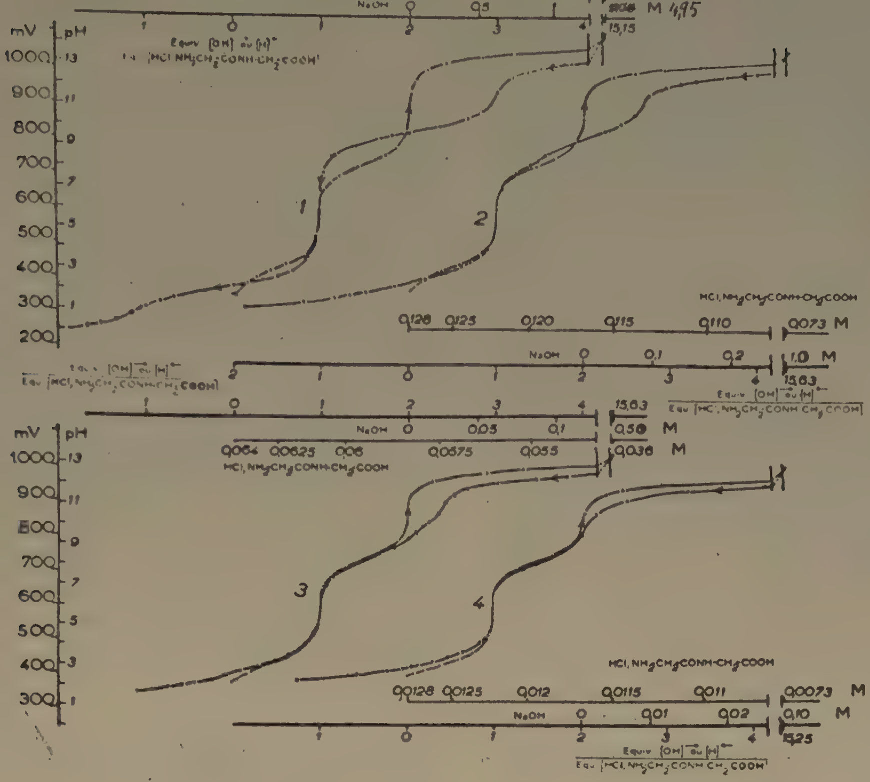


Fig. 3.

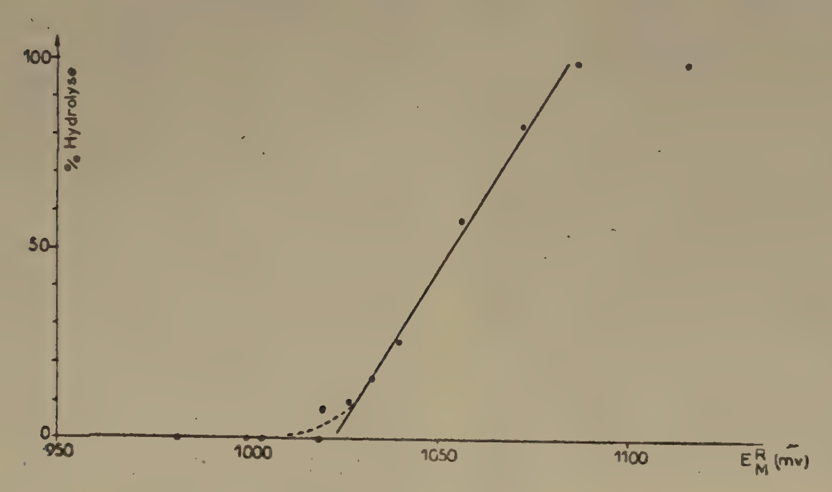


Fig. 4 *a*.

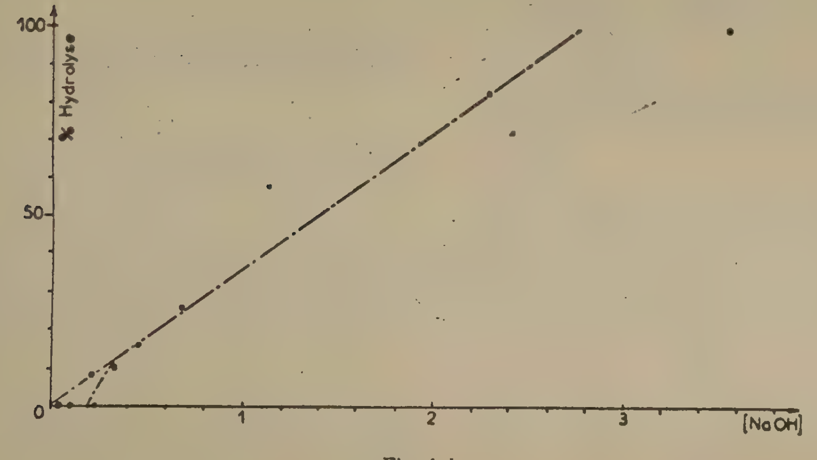


Fig. 4 *b*.

série) montre (fig. 4 *a*) qu'autour de l'origine, une inflexion est probable. Bien que la précision de l'analyse électrométrique ne soit pas très grande (± 2 à 3 %), celle-ci semble indiquer qu'il existe un *seuil* de concentration en soude minimum nécessaire pour déclencher l'hydrolyse. On pourrait trouver un appui en faveur de cette conclusion dans le fait que la représentation logarithmique % hydrolyse = $f(E_M)$ = $f'[\log(OH^-)]$ a l'allure de la courbe *b* de la figure 4 (*) : l'extrapolation de la droite à zéro définirait de même un seuil de potentiel ou de concentration sodique, comme précédemment. Ce seuil n'a d'ailleurs pas un caractère absolu ; il peut ne représenter qu'une *variation de constante de vitesse*, d'où une pente différente pour $\Delta x/\Delta E_M$ (**). Le phénomène n'en garderait pas moins une certaine importance, car il introduirait ainsi à côté du facteur massique quantitatif, un autre, qualitatif. Les expériences *préliminaires* rapportées ne permettent pas de conclure cependant en toute certitude, d'autant plus que les difficultés expérimentales sont assez sérieuses.

Cependant, cette notion de seuil peut être rattachée à quelque « potentiel d'activation » de la molécule à hydrolyser : il faudrait une certaine concentration (ou activité) critique minimum du réactif d'attaque — ici, les ions OH^- en particulier — pour amener la coupure hydrolytique de l'amide. Il y a tout lieu de supposer que dans le cas des amides et des peptides, le point sensible de la molécule soit situé au niveau du groupe fonctionnel -CO.NH- et, plus particulièrement, à l'endroit de la double liaison C=O ou C=N. L'étude théorique de ce problème a déjà été esquissée dans l'Introduction ; elle nous a permis de suggérer une explication possible de la différence des constantes de vitesse d'hydrolyse suivant les conditions du milieu, acide ou basique. Comme nous l'avons vu, il est probable que c'est la réaction d'addition sur la double liaison qui, étant lente ou difficile, règle la vitesse globale du phénomène. Or, cette réaction d'addition se trouve sous la dépendance des ions OH^- : si la concentration de ceux-ci était insuffisante, la forme intermédiaire instable ne pourrait pas se former et l'hydrolyse serait nulle.

b) En ce qui concerne les maxima d'hydrolyse observés avec le N-éthylacétamide et le caprolactame, remarquons qu'ils résultent d'un antagonisme entre hydrolyse et relargage. Avec l'accroissement d'activité des ions OH^- augmentent, en effet, simultanément, aussi bien la concentration de la forme intermédiaire instable, donc l'hydrolyse, que le relargage. Comme ce dernier soustrait l'amide à l'action hydrolysante des ions OH^-, il en résulte un optimum d'hydrolyse, d'où aussi les maxima enregistrés (*).

c) Avec les peptides cycliques, tel la dicétopipérazine, on peut observer qu'il serait théoriquement logique d'admettre *deux* seuils distincts de potentiel : l'un correspondant à l'*ouverture* du cycle, avec formation de diglycine, l'autre relatif à l'hydrolyse de cette dernière, avec coupure de la liaison peptidique restante et naissance de deux molécules de glycine. Si le premier seuil était (suffisamment) inférieur au second, les deux réactions citées pourraient être observées ; il n'en serait pas de même si le premier seuil était trop voisin ou même supérieur au second, car, dans ce cas, le potentiel d'ouverture du cycle serait déjà suffisant pour couper aussi la liaison peptidique : on n'observerait que la réaction unique, globale, conduisant aux deux molécules de glycine, sans la forme intermédiaire diglycine. Nos expériences, indicatives seulement, paraissent montrer que les *deux seuils* existent effectivement, puisque pour un potentiel E_M^R de 1.030 mV (voir tableau) on observe, toutes choses égales par ailleurs, une hydrolyse *totale en diglycine* seulement (ouverture simple du cycle). Dans le cas d'un peptide plus complexe, la triglycine par exemple, on observe, conformément à l'attente, l'indication (**) d'un double seuil : le premier, correspondant à la coupure, plus facile (potentiel inférieur ou concentration $[OH^-]$ moindre), en diglycine et glycine ; le second, relatif à l'hydrolyse de la diglycine ainsi formée, ce qui conduit finalement à *trois* molécules de glycine. On constate, en effet, que pour le potentiel E_M^R = 1.040 mV (voir tableau), la triglycine est totalement coupée en glycine et diglycine, cette dernière restant intacte ; pour des potentiels supérieurs, la diglycine est à son tour hydrolysée en deux molécules de glycine.

3. INTERPRÉTATION DES SPECTRES IR DANS LA RÉGION 6.

D'une manière générale, le problème de la structure de la fonction amide, et des peptides, semble encore

(*) Il ne faut oublier que E_M comporte l'erreur du potentiel de jonction liquide ε, qui est d'autant plus important que E_M est plus élevé (soude plus concentrée) ; cette erreur ne saurait cependant modifier notre conclusion.

(**) Cela signifie que pour une concentration [NaOH] *inférieure* à celle du seuil, il y aurait quand même hydrolyse, mais celle-ci serait nettement plus faible que celle que l'on devrait observer si la constante de vitesse restait constamment inchangée.

(*) Si on connaît la loi qui relie la solubilité de l'amide à la concentration de la soude, on peut facilement trouver, pour une concentration en soude donnée, la concentration en amide de l'optimum d'hydrolyse (cf. [1], p. 26).

(**) Nous n'avons pas déterminé la valeur du seuil inférieur de coupure de la triglycine initiale.

actuellement circonscrit à l'étude de l'équilibre tautomère céto-iminol R-CO.NH-R' ⇆ R-C(OH) NR'. Les multiples controverses à ce sujet ont toutes pour objet l'examen des arguments « pour ou contre » l'une de ces deux formes, à moins d'admettre, pour des raisons plus récentes, une participation simultanée non seulement des deux formes à la fois, mais encore d'une troisième forme limite dipolaire R-CO⁻ = N⁺H-R', mésomère de la forme limite amide vrai. Si les études plus anciennes (cf. [13], [20]), en s'appuyant principalement sur les conclusions des spectres d'absorption UV, semblent pencher en faveur de la forme iminol — l'hydrogène ayant plus d'affinité pour l'oxygène que pour l'azote, et cela aussi bien pour l'état solide que pour l'état dissous en solution aqueuse — les recherches récentes, portant surtout sur les spectres IR, paraissent attribuer une importance accrue à la forme amide vrai, cétonique. Des multiples difficultés subsistent cependant. Du point de vue spectrographique UV, les résultats expérimentaux paraissent nettement insuffisants, aussi bien pour les amides à l'état pur qu'en solution dans divers solvants. Les recherches les plus récentes gagneraient à être reprises et surtout étendues. Quoi qu'il en soit, des résultats actuellement connus, on ne peut nullement conclure en faveur de la forme iminol, malgré certaines opinions trop formelles (cf. [13]). En ce qui concerne les études dans l'IR, beaucoup plus complètes et nombreuses que celles dans l'UV, un fait semble, en particulier, assez bien démontré expérimentalement : si les amides non substitués et les amides N-disubstitués ne présentent qu'une seule bande d'absorption vers 6,0 μ (1.660 cm^{-1}), les amides N-monosubstitués, par contre, en présentent deux, l'une située vers 6,0 μ environ, l'autre vers 6,40 μ (1.560 cm^{-1}) environ (cf. [16], [22]). Malgré toutes les études faites, aucune théorie n'a pu jusqu'ici donner une explication plausible valable à la fois pour les deux bandes signalées (cf. [9], [10], [17], [21]).

Après un examen critique détaillé des conceptions actuelles et à l'aide de nos propres développements électrochimiques exposés, nous pensons avoir abouti à une interprétation assez satisfaisante du problème posé par les bandes 6 μ et 6,4 μ. Nos représentations tiennent naturellement compte des modifications spectrales subies par ces bandes en fonction du *p*H (cf. [6], [16]). Comme nous l'avons vu, dans la première partie de ce mémoire, les ions H^+ exercent une influence certaine sur la structure des amides et des peptides, surtout en solution *aqueuse*, par suite non seulement de leur interaction avec les hydrogènes mobiles *attachés au groupe* tautomère peptidique -CO.NH- ⇆ -C(OH)=N-, mais encore et peut-être surtout par leur aptitude à renforcer les liaisons H existantes, ou à faciliter la formation de celles susceptibles de prendre naissance. Dans ces conditions, et *sans préjuger des modes de vibrations particuliers qui en seraient responsables*, nous croyons apercevoir l'*origine « chimique »* des bandes 6 μ et 6,4 μ dans les deux groupements typiques suivants :

```
R      O/                      R     O
 \   //  \                      \   //
   C       H                      C
   |       |          et          |
   N       \O                     N
  /  \   /   \                   /  \
R'     H       H                H    R'
```

forme *cyclisée* par liaisons H : « bande 6μ ». — forme *ouverte* (non cyclisée) : bande « 6,4 μ ».

Il convient de souligner tout de suite que ces formes sont susceptibles de plusieurs variantes, dont nous en indiquons quelques-unes. L'un des cas les plus importants, et des plus fréquents, concerne cependant les amides N-monosubstitués R-CO.NH-R', donc aussi les peptides en général. L'isomérie cis-trans admises pour ces corps dans le cas des bandes d'absorption IR à 3 μ, pourrait également être acceptée pour les bandes à 6 μ. Les deux formes types précédentes peuvent ici prendre les aspects variés suivants (*) :

1) *Bande* « 6 μ ».

```
a)  R      O/
     \   //  \
       C       H
       |       |
       N       \O
      /  \   /   \
    R'     H       H
```

forme *cis*, *cyclisée*, en solution aqueuse acide ou neutre.

```
b)  R      O|---H      R'
     \   //      \    /
       C            N
       |            |
       N            C
      /  \        //  \
    R'    H---|O       R
```

amides purs ou en solution à solvant « associant » : dimère, ou trimère, etc.

```
c)  CH3     O|---H      CH2     O
       \  //       \   /   \  //
         C           N        C
         |           |        |
         N           C        N
        /  \       /   \\    /  \
      H     CH2   O|---H    CH3
```

exemple de polyamide replié, avec cycles formés par liaisons H *intra*moléculaires particulièrement stables (**).

(*) Dans ces schémas est envisagée, pour simplifier, uniquement la forme amide vrai, mais les deux autres formes limites (dipolaire et iminol) pourraient aussi intervenir.

(**) Lorsque ces liaisons H, surtout *intra*moléculaires, sont très fortes, elles peuvent subsister même en milieu basique, ce qui explique la présence, dans certains cas, de la bande 6 μ à *p*H élevé.

d) R, O/, C, H, N, \O, Br, H, H — forme *cis, cyclisée,* imposée par répulsion électrostatique O-Br, etc.

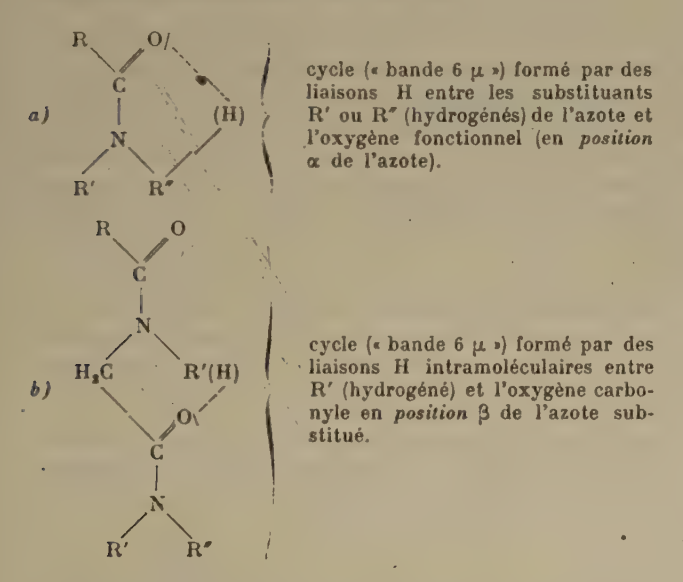
2) *Bande « 6,4 μ ».*

a) R, O, C, N, H, R′ — forme *trans, ouverte* (non cyclisée) ; solution aqueuse, etc. (*).

b) R, H, C = O|---H — N, N, R′, R, C, O, R′ — forme *trans,* associée en chaîne, *ouverte* (non cyclisée) : amides purs ou en solution à solvant « associant ».

c) R, O, C, N, H, Na — ou mieux — R, O, C, Na, N, H — forme *trans,* imposée par l'affinité O-Na.

On peut noter que, en absence d'hydrogènes mobiles, les cyclisations peuvent être assurées par les atomes H des substituants R′ ou R″ de l'azote ; signalons ainsi les deux cas suivants :



(*) Lorsqu'il existe une forme trans sans aucune tendance à cyclisation, la bande 6,4 μ sera présente même en milieu acide.

Si pour les amides non substitués ou N-disubstitués *symétriques* (R′ = R″), l'isomérie cis-trans n'est guère possible, il n'en est plus de même pour les amides N-disubstitués *dyssymétriques,* contenant des radicaux R′ et R″ (liés à l'azote) chimiquement ou stériquement dissemblables. Plus R′ sera différent de R″ et plus l'existence de deux isomères, cyclisés ou non cyclisés, sera probable. Ce cas pourrait faire l'objet d'une étude plus détaillée, mais on peut dès maintenant noter que, par exemple, l'amide disubstitué CH_3-CO.N(CH_3)(C_6H_5) présente une courbe d'absorption IR avec une forte bande 6 μ à côté d'une autre, très nette bien que plus faible, à 6,4 μ (cf. [16], p. 39).

Au sujet des déplacements spectraux observés en fonction du pH, on peut remarquer que, d'une façon générale, les effets bathochromes ou hypsochromes peuvent être rattachés à la *stabilité* et à l'*affinité électronique* des formes types considérées. Ainsi :

1°) plus les cycles -C<$^{O}_{N}$ seront *stables,* plus la bande 6 μ sera déplacée vers les faibles longueurs d'onde (emplacement variable entre 5,7 μ et 6,25 μ environ) ;

2°) l'alcalinisation poussée provoque un effet (normalement) bathochrome, par suite de l'affinité électronique plus élevée de l'amide- ou du peptide-*anion* formé en milieu *fortement* basique (emplacement variable *autour* de 6,4 μ). Par suite de la rupture des liaisons H en milieu très alcalin, il faut s'attendre à voir la bande *cyclisée* à 6 μ faiblir et même disparaître, dans les cas extrêmes, lorsqu'on augmente le *p*H ; par contre, une bande 6,4 μ présente, ne subira pas de déplacement *appréciable* dans les mêmes conditions. C'est l'inverse que l'on doit observer par acidification du milieu : pas de déplacement *appréciable* de la bande 6 μ, affaiblissement ou disparition complète de celle à 6,4 μ (*).

Mais l'analyse des bandes 6 μ et 6,4 μ peut être plus poussée. Si l'on utilise, en effet, notre conception précédemment exposée (voir première partie) concernant le *caractère prépondérant, basique ou acide, de l'amide-amphotère,* on peut *prévoir* l'effet des substituants R′, R″ ou R sur l'*importance relative des deux bandes* : tout substituant qui augmente le caractère « acide » de l'amide (donc la constante k_a de R-COOH ou la constante k_{ab} de R′NH ou R′R″NH), favorisera la bande des milieux alcalins, c'est-à-dire celle à

(*) Ceci sous les réserves indiquées : 1°) présence de liaisons H particulièrement fortes, surtout *intra*moléculaires, maintenant les édifices présents à l'abri des variations de *p*H : bande 6 μ conservée en milieu alcalin ; 2°) existence de formes *ouvertes* (trans, en particulier) non cyclisables : bande 6,4 μ présente en milieu acide.

6,4 μ ; par contre, tout radical « basifiant » de l'amide (diminuant donc k_a ou k_{ab}) favorisera la bande des milieux acides, c'est-à-dire celle à 6 μ. Citons quelques exemples : 1°) Si R est électronégatif ou R′(R″) électropositif, k_a et k_{ab} augmentent (amide sodée, etc. : bande 6,4 μ) ; 2°) si R est électropositif et R′(R″) électronégatif, k_a et k_{ab} diminuent (amide bromé, etc. : bande 6 μ).

Conclusions résumées :

De l'ensemble des résultats expérimentaux et des discussions théoriques qui précèdent, on peut dégager les quelques points suivants :

A) Du point de vue expérimental :

1°) Les conditions nécessaires pour provoquer le relargage des amides en milieu alcalin sont : solubilité suffisante (associations intermoléculaires assez lâches entre molécules de poids moléculaires faibles), pour une résistance à l'hydrolyse assez forte (amide-amphotère de caractère *basique* prépondérant : pH isoélectrique > 7).

2°) Existence probable d'un *seuil* réactionnel de potentiel ou, ce qui revient au même, d'une concentration $[OH^-]$ minimum nécessaire pour déclencher l'hydrolyse. *Seuils multiples* prévus pour les polypeptides. Exemples.

B) Du point de vue théorique.

I) *Electrochimique* :

1°) Deux hypothèses de travail essentielles :

a) nature particulière de l'amide-amphotère (hydrate complexe R-CO.NH-R′.H_2O) caractérisée par un pH isoélectrique théorique $pH_i = 7 + (pk_a - pk_b)/2$, permettant d'atteindre le caractère acide ou basique prépondérant de l'amide (pk_a et pk_b sont les cologarithmes des constantes de dissociation des constituants primaires de l'amide, c'est-à-dire de R-COOH et R′NH_2, etc.) ;

b) influence spécifique des ions H^+ et, corrélativement, des ions OH^- : les premiers *renforcent*, les seconds *détruisent* les liaisons H.

2°) Certaines conséquences des hypothèses précédentes permettent de suggérer des explications plausibles : *a)* des différences notables entre les constantes de vitesse d'hydrolyse en milieu acide et basique ; *b)* de l'existence des seuils réactionnels expérimentaux précités.

II) *Spectrographique IR* :

1°) Attribution « chimique » de l'origine des bandes IR 6 μ et 6,4 μ aux formes-types :

a) -C(=O)NH (|) : groupe *plan, cyclisé,* d'une manière quelconque, par liaisons H : bande 6 μ.

b) R–C(=O)–N(H)–R′ : groupe *ouvert* (non cyclisé), monomère ou associé « en chaîne » : bande 6,4 μ.

2°) Analyse des variantes possibles des formes-types précédentes ; influences du pH et de la nature des substituants R, R′, R″ sur la position et l'importance relative des deux bandes 6 μ et 6,4 μ.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Calvet. — *Thèse*, Paris, 1932.
(2) Carpéni. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1280.
(3) Carpéni. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 344.
(4) Carpéni et Chouteau. — *C. R.*, 1953, **236**, 1354.
(5) Carpéni et Chouteau. — *C. R.*, 1953, **236**, 1423.
(6) Chouteau. — *C. R.*, 1951, **232**, 2314 ; *J. Physiol.*, 1951, **43**, 684 ; *Thèse*, en cours (Paris).
(7) Clark. — *The Determination of Hydrogen Ions*, 1928, 678-679.
(8) Cohn et Edsall. — *Proteins, Amino-Acides and Peptides* (1943).
(9) Darmon et Sutherland. — *J. A. C. S.*, 1947, **69**, 2074.
(10) Davies et Hallam. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 1170.
(11) Fales et Vosburgh. — *J. A. C. S.*, 1918, **40**, 1291 (fig. 5).
(12) Grignard. — *Chimie Organique*, 1935, tome I, p. 817 (article Loquin).
(13) Hantzsch. — *Ber.*, 1931, **64**, 661.
(14) Hunter. — *J. Chem. Soc. L.*, 1945, p. 806-809.
(15) Lawrence et Moore. — *J. A. C. S.*, 1951, **73**, 3793.
(16) Lenormant. — *Thèse*, Paris, 1950.
(17) Lenormant. — *Trans. Far. Soc.*, 1950, p. 319.
(18) Meldrum et Turner. — *J. Chem. Soc. L.*, 1908, **93**, 876 ; 1910, **97**, 1605.
(19) Mizuschima et coll. — *J. A. C. S.*, 1950, **72**, 3490.
(20) Ramart et Grunfeld. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 478.
(21) Richards et Thompson. — *J. Chem. Soc. L.*, 1947, p. 1248.
(22) Sutherland. — *Advances in Protein Chemistry*, 1952, **7**, 291.
(23) Taylor. — *J. Chem. Soc. L.*, 1930, p. 2741.

SUR L'APPLICATION DU MODÈLE MÉTALLIQUE A L'ÉTUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION DE POLYMÉTHINES A L'ÉTAT EXCITÉ MÉTASTABLE

par S. NIKITINE
Institut de Physique de l'Université de Strasbourg.

Manuscrit reçu le 18-11-52.

SOMMAIRE

Parmi les spectres de molécules que l'on peut obtenir en quantités appréciables à l'état métastable aux basses températures, peu de molécules de polyméthines ont été étudiées. Nous avons calculé les spectres prévus au moyen du modèle métallique (M.M.) (approximation d'une chaîne non ramifiée) pour les polyméthines (ou pour des molécules analogues) dans un état métastable excité. On montre que les spectres que prévoit la théorie devraient être assez compliqués : transitions multiplet-multiplet dont certaines sont du type habituel $M \rightarrow V$ (analogues des transitions $N \rightarrow V$ de MULLIKEN), « *transitions de lacunes* » que nous désignons par $M \rightarrow L$. Ces dernières correspondent aux passages d'un électron d'un niveau complètement occupé à un niveau occupé par un seul électron et comportant une lacune. Parmi ces dernières transitions, quelques-unes correspondent à des bandes relativement intenses de longueurs d'onde plus grandes que celle de la bande principale $N \rightarrow V_1$ de la molécule à l'état normal et doivent être plus facilement observables. Une tentative qualitative de l'interprétation du spectre de la fluorescéine (ion positif) à l'état métastable montre un accord raisonnable avec l'expérience ; mais cet essai d'interprétation repose sur l'hypothèse assez surprenante de la formation d'un ion^{++} (ion^{+} de la molécule ayant perdu, en outre, un électron) à l'état de quadruplet métastable. Nous discuterons dans une prochaine publication la comparaison de la théorie avec d'autres expériences. Il ressort de ce mémoire que l'étude expérimentale des spectres de polyméthines à l'état métastable aux basses températures permettrait de situer avec plus de précision un certain nombre de niveaux électroniques de ces colorants et, de ce fait, présenterait un intérêt considérable.

1. Introduction.

TÉRENINE (1) d'une part, LEWIS (2) et ses collaborateurs de l'autre ont suggéré que l'état métastable responsable de la phosphorescence et de la fluorescence à longue durée de vie de molécules organiques était un état de triplet. Nous possédons encore peu de données sur les états de triplets et leur étude, qui présente un grand intérêt, n'en est qu'à ses débuts (3). En particulier, peu d'expériences se rapportent directement aux états métastables des polyméthines. Je me propose de montrer dans ce mémoire que le modèle métallique (M.M.) (*) qui s'applique si simplement aux polyméthines, permet de calculer approximativement le spectre de ces molécules à l'état métastable. Cette théorie montre que l'étude expérimentale du spectre des polyméthines à l'état métastable présenterait un intérêt considérable. Sa comparaison avec la théorie devrait en particulier permettre de préciser la position d'un certain nombre de niveaux électroniques et de vérifier les interprétations antérieures. Dans ce mémoire, nous nous bornons à effectuer une tentative d'interprétation qualitative des spectres attribués à l'état excité métastable de la fluorescéine (ion positif).

Dans des mémoires qui paraîtront prochainement, nous avons entrepris l'interprétation quantitative de quelques expériences que nous avons tenté de rattacher aux considérations développées dans ce mémoire (*).

Avant d'étudier la théorie des spectres des états métastables au moyen du M.M., il est utile d'effectuer une classification des niveaux électroniques et des transitions entre ces niveaux. Nous nous servirons de cette classification dans nos publications ultérieures. Cette classification est inspirée par celles proposées par PLATT (4) et par MULLIKEN et RIEKE (5).

2. Classification des niveaux électroniques dans le M.M. des polyméthines.

Nous avons calculé les niveaux électroniques d'un certain nombre de polyméthines au moyen du

(*) Les auteurs de langue anglaise donnent à cette méthode le nom d'orbitale d'électrons libres.

(*) Dans une note préliminaire, nous avons étudié les spectres curieux obtenus par LEWIS et al. en irradiant les leuco dérivés de la thionine et du bleu de méthylène. Dans cette note, nous avons suggéré que ces spectres pouvaient être attribués à des molécules excitées dans des états de multiplets métastables (voir (6), *C. R.*, 1952). Cette étude sera développée dans un mémoire à paraître. (Dans cette note, il y a lieu de supprimer les valeurs des premières bandes marquées « observées » pour le napthtalène et antracène qui figurent par suite d'une erreur d'interprétation de données paru ailleurs (3).

M.M. [6] (*). Les énergies de ces niveaux sont données par la formule de BAYLISS [7] (**) :

$$E_k = \frac{h^2}{8\ mL^2}\ k^2 \quad ; \quad k = 1, 2, 3, \ldots \tag{1}$$

où h est la constante de PLANCK, m la masse de l'électron, L la longueur de la chaîne métallique et k le nombre quantique métallique. L doit être considéré comme un paramètre dont dépendent les résultats de la théorie.

Les états les plus bas donnés par (1) sont occupés par deux électrons à spins antiparallèles. Le nombre d'électrons métalliques étant le plus souvent pair, l'état occupé le plus élevé comporte également deux électrons. Nous désignerons par n le nombre quantique métallique correspondant au niveau complètement occupé le plus élevé.

Par ailleurs, nous adopterons la notation de PLATT [4] et donnerons à ce niveau la désignation f, indépendamment de la valeur de n. Les niveaux occupés par deux électrons correspondant aux nombres quantiques métalliques n-1, n-2, n-3, etc., porteront la désignation e, d, c, etc., ceux correspondant aux niveaux vacants à l'état normal de nombres quantiques $n + 1$, $n + 2$, $n + 3$, etc., porteront la désignation g, h, i, etc., respectivement.

La transition d'un électron de l'un des niveaux complets à un niveau vacant correspond à des bandes spectrales électroniques. Celle de la longueur d'onde la plus grande correspond à la transition du niveau f au niveau g. Nous la désignerons par fg. Ces transitions se classent, par ailleurs, parmi les transitions N → V de MULLIKEN et RIEKE [5]. En particulier, la transition fg correspond à $N \rightarrow V_1$, eg à $N \rightarrow V_2$ et fh généralement à $N \rightarrow V_3$.

La configuration électronique de l'état normal s'écrit $d^2e^2f^2$ (***). L'état excité V_1 correspond à la configuration $d^2e^2f^1g^1$, l'état V_2 à $d^2e^1f^2g^1$ et l'état V_3 à $d^2e^2f^1h^1$. Le spin de l'électron excité restant, dans ces transitions, antiparallèle à celui de l'électron resté sur le niveau d'origine, ces transitions sont des transitions singulet-singulet. Ces états ont un moment orbital et un spin résultant nuls. Avec PLATT [4], nous adopterons pour les termes spectroscopiques correspondant à un moment orbital nul la désignation A. La désignation de l'état normal sera, dans cette notation, $e^2f^2\ {}^1A$. Pour les états excités d'une chaîne métallique linéaire, le M.M. ne prévoit pas de moment orbital. Nous admettrons que, dans cette approximation, les états excités sont tous des états A. Nous examinerons ultérieurement s'il y a lieu de compléter cette approximation par de nouvelles considérations pour les chaînes linéaires comportant des « dérivations », comme c'est le cas, par exemple, pour des chaînes dans lesquelles sont intercalés des noyaux benzéniques présentant deux parcours équivalents.

Pour le calcul des niveaux électroniques et des transitions, ainsi que pour leur représentation graphique, nous adopterons, dans le cas des polyméthines non perturbées, des formules légèrement modifiées par rapport à celles dont nous nous sommes servis antérieurement. Le paramètre L n'étant pas mesurable expérimentalement, nous prendrons pour paramètre dans les formules le nombre d'onde ν'_1 de la première bande N → V. On a alors pour l'énergie d'un niveau électronique :

$$E_K = \frac{\nu'_1}{2\,n + 1}\ k^2\ \mathrm{cm}^{-1} \tag{2}$$

et pour la transition $k \rightarrow p$ ($k < p$) en posant $(p - k) = \Delta k$:

$$\nu'_{kp} = \frac{\nu'_1}{2\,n + 1}\ (k + p)\ \Delta k \tag{3}$$

Pour la discussion des polyméthines non perturbées (*), il est avantageux d'introduire des « énergies réduites » et des « nombres d'onde réduits » qui sont sans dimensions et qui, pour toutes les polyméthines non perturbées, sont les mêmes pour les mêmes nombres quantiques, soit :

$$\overline{E}_k = \frac{(2\,n + 1)\ E_K}{\nu'_1} \quad \text{et} \quad \overline{\nu}'_{kp} = \frac{(2\,n + 1)\ \nu'_{kp}}{\nu'_1} \tag{4}$$

On a alors :

$$\overline{E}_k = k^2 \quad \text{et} \quad \overline{\nu}_{kp} = (p + k)\ \Delta k \tag{5}$$

Il est facile de revenir dans chaque cas concret aux formules (2) et (3). Nous nous servirons des formules (5) dans la présente discussion. Nous avons représenté sur la figure 1 les différents niveaux et les transitions possibles pour une polyméthine non perturbée à huit électrons métalliques. Les raisonnements développés dans ce mémoire se rapportent tous à une chaîne à huit électrons. Il est aisé de les étendre à toute autre chaîne. Nous avons indiqué également la direction de vibration des oscillateurs de tran-

(*) En plus des études publiées, nous avons analysé un nombre considérable de spectres de molécules analogues.

(**) Il y a lieu de rappeler les travaux de O. SCHMIDT [8] qui a été le premier à suggérer le modèle métallique dès 1938. Ses travaux n'ont pas suscité l'intérêt qu'ils méritaient à ce moment.

(***) Nous omettrons, par la suite, d'écrire les lettres correspondant aux niveaux occupés plus profonds, qui ne nous intéressent pas.

(*) Nous montrerons dans une série de publications en préparation sur les polyméthines perturbées que la simple loi $E = C^{te}\ k^2$ ne s'applique plus dès que l'on doit faire intervenir des perturbations dans la boîte de potentiel du M.M. Par ailleurs, si l'on veut chercher à étendre le M.M. à une plus grande classe de polyméthines, l'introduction de ces perturbations devient indispensable.

sition (*). Le signe ∥ indique une direction de l'oscillateur de transition parallèle à la plus grande longueur de la chaîne métallique. ⊥ indique une direction perpendiculaire à la plus grande longueur de la chaîne pour les isomères usuels, sauf pour l'isomère all-trans pour lequel ces transitions sont théoriquement interdites. Enfin, le signe ⫫ indique que la transition peut se faire avec une direction d'oscillation parallèle ou perpendiculaire à la plus grande longueur de la chaîne (avec des intensités d'oscillateurs inégales). Enfin, l'épaisseur des flèches correspond qualitativement à l'intensité de la transition. Les transitions $N \rightarrow V_1$ sont, pour la plupart, des isomères usuels, environ dix à quinze fois plus intenses que les autres transitions. Nous avons représenté schématiquement sur la figure 5 le spectre de singulet d'une polyméthine. Les traits représentent la position des bandes électroniques, leur hauteur, qualitativement, l'intensité de la bande.

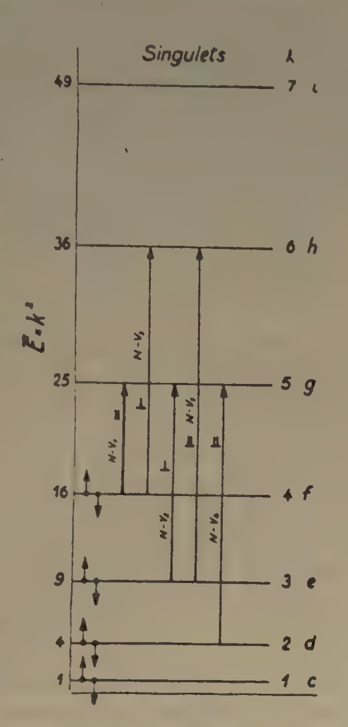


Fig. 1. — Niveaux électroniques, configurations et transitions importantes d'une polyméthine à huit électrons à l'état normal. Les énergies sont données en unités réduites $\overline{E} = \frac{(2n+1)\,E_k}{\nu'_1}$. On a indiqué également la direction de l'oscillateur de transition correspondant à chaque transition.

3. Validité du modèle métallique.

Nous avons comparé la position des bandes et leur intensité, calculées au moyen du M.M., et observées pour quelques polyméthines (6). La comparaison a porté sur les transitions $N \rightarrow V_1$, V_2, V_3, V_4 et, dans certains cas, V_5. Aussi bien la position que l'intensité des bandes étudiées se trouvent être en accord raisonnable avec les prévisions théoriques du M.M. Cette comparaison a conduit à l'interprétation suivante : la bande $N \rightarrow V_1$ correspond à la transition *fg*, $N \rightarrow V_2$ à *eg*, $N \rightarrow V_3$ généralement (*) à *fh*, $N \rightarrow V_4$ à *dg*, $N \rightarrow V_5$ à *ch*. Il est peu probable qu'une erreur considérable se soit glissée dans les interprétations (**), l'accord étant très satisfaisant. On doit en conclure que les niveaux *d*, *e*, *f*, *g* et *h* sont donnés, avec une bonne approximation, par le modèle métallique. Comme le montrent la formule (1) et la figure 1, le trait caractéristique du modèle métallique non perturbé est l'espacement croissant des niveaux électroniques à mesure que le nombre quantique *k* augmente. Cette propriété est liée à l'hypothèse que les électrons se trouvent dans une boîte de potentiel rectangulaire à bords imperméables. Nous avons considéré (10) une boîte de potentiel rectangulaire à bords limités, qui tient compte de l'ionisation (***). Cette étude montre que l'accord serait encore meilleur si l'on considérait une boîte de potentiel à bords supérieurs arrondis. Il est à peu près certain que cette forme (comme l'a fait remarquer Scheibe) est la mieux adaptée pour représenter les faits. Dans une telle boîte, les niveaux supérieurs excités, voisins de l'ionisation, seraient de plus en plus rapprochés, comme dans le cas de l'hydrogène atomique. Il est assez surprenant qu'en interprétant les spectres observés, on ne retrouve pas d'indice d'un tel rapprochement des niveaux. Quoiqu'il en soit, l'interprétation des spectres polyméthines non perturbés que nous avons analysés conduit à un bon accord avec la formule (1). Nous devons en conclure que le M.M. permet de calculer tout au moins les niveaux *d*, *e*, *f*, *g* et *h* d'une façon assez correcte. Cette constatation est essentielle. elle sert de base aux considérations qui vont suivre.

4. Les états de triplets et leur classification.

Une configuration de triplet se produit quand deux électrons ont leurs spins parallèles. Ceci ne peut se produire, en vertu du principe de Pauli,

(*) La direction des dipôles de transition a été étudiée précédemment (6) (1950 et 1951) pour quelques molécules. Les résultats obtenus peuvent être transposés sans difficultés au problème actuel.

(*) Pour les molécules à chaînes relativement courtes, $N \rightarrow V_3$ peut quelquefois correspondre à *dg* et $N \rightarrow V_4$ à *fh*.

(**) La comparaison sera étendue à de plus nombreux colorants prochainement. Mlle Laffitte (9) a publié récemment une interprétation de quelques spectres de colorants en se plaçant à un point de vue légèrement différent du nôtre. Nous reviendrons sur l'interprétation de quelques-uns de ces spectres prochainement.

(***) Nous avions supposé (10) que l'ionisation devait se produire à environ 5 eV. Cette hypothèse n'est pas confirmée par des mesures faites sur des molécules analogues à l'état de vapeur pour lesquelles on admet des valeurs entre 7 et 8 eV. Mais, dans les solutions, cette valeur pourrait être abaissée par l'influence du solvant et par la présence d'accepteurs d'électrons. Les électrons pourraient en particulier s'échapper de la boîte de potentiel par effet tunnel, tout au moins à partir des niveaux excités. Néanmoins, une valeur de l'ordre de 5 eV pour le potentiel d'ionisation dans une solution est peut-être un peu faible.

que s'ils ont des nombres quantiques métalliques différents, c'est-à-dire quand l'un d'eux est excité. Comme nous l'avons vu, dans l'approximation du M.M. d'une chaîne ouverte, les états excités ne possèdent pas de moment orbital (*). La configuration et l'état spectroscopique de l'état de triplet le plus bas sera $e^2f^1g^1$ $^3A_1$ et l'on peut prévoir des états excités plus élevés tels que $e^2f^1h^1$ $^3A_1$, etc. L'état de triplet $e^2f^1g^1$ $^3A_1$ a une énergie inférieure à celle de l'état singulet $e^2f^1g^1$ $^1A_0$, mais on sait que pour les polyméthines (comme la rhodamine B et d'autres corps analogues), la différence entre ces énergies n'est que de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV. Pour les états excités aux niveaux *h*, *i*, etc., cette différence devrait être du même ordre ou plus petite.

Les transitions singulet-triplet telles que, par exemple, e^2f^2 $^1A_0 \rightarrow e^2f^1g^1$ $^3A_1$ sont interdites (**). Mais la formation d'un état de triplet se fait à partir de l'état singulet excité : e^2f^2 $^1A_0 \rightarrow e^2f^1g^1$ $^1A_0$; la molécule peut passer ensuite à l'état de triplet, en cédant de l'énergie au milieu environnant : $e^2f^1g^1$ $^1A_0 \rightarrow e^2f^1g^1$ $^3A_0$ + énergie. La transition $e^2f^1g^1$ $^3A_0 \rightarrow e^2f^2$ $^1A_0$ est interdite (elle ne se manifeste qu'aux basses températures par une fluorescence à grande durée de vie). De ce fait, l'état $e^2f^1g^1$ $^3A_1$ est métastable. Si l'énergie thermique du milieu environnant est suffisante, la molécule peut repasser à l'état de singulet excité en empruntant de l'énergie, ce qui donne lieu à la phosphorescence. Mais si la température est assez basse, la seule possibilité de désactivation est la transition interdite triplet → singulet (fluorescence à longue durée de vie). Si on irradie la solution aux basses températures avec de la lumière très intense, on peut obtenir un pourcentage considérable de molécules de colorant à l'état métastable. On peut alors observer des bandes d'absorption nouvelles que l'on doit attribuer aux molécules à l'état excité (***).

5. Le spectre d'absorption des polyméthines à l'état de triplet métastable.

Le spectre de l'état métastable, si son identification avec un état triplet est correcte, doit se composer de transitions triplet → triplet ; les autres transitions sont interdites et, par conséquent, très faibles. Le M.M. permet de prévoir les bandes d'absorption observables. Il est commode de distinguer deux sortes de transitions.

Considérons, en premier lieu, des transitions du type $e^2f^1g^1$ $^3A_1 \rightarrow e^2f^1h^1$ $^3A_1$, $e^2f^1g^1$ $^3A_1 \rightarrow e^2f^1i^1$ $^3A_1$, $e^2f^1g^1$ $^3A_1 \rightarrow e^2g^1h^1$ $^3A_1$, etc., dans lesquelles un électron passe d'un niveau occupé quelconque à l'un des niveaux non occupés *h*, *i*, etc. Ces transitions sont de type analogue à celui des transitions $N \rightarrow V_n$. Mais, comme le niveau de départ est un niveau métastable de triplet et non l'état normal, nous les désignerons par $M_T \rightarrow V_n$, la transition $M_T \rightarrow V_1$ correspondant à $e^2f^1g^1$ $^3A_1 \rightarrow e^2f^1h^1$ $^3A_1$.

Le calcul de la longueur d'onde des bandes d'absorption correspondantes semble pouvoir se faire avec une certaine précision au moyen du M.M. en tenant compte de la remarque suivante : il paraît plausible d'admettre que la différence d'énergie entre les états $e^2f^1g^1$ $^3A_1$ et $e^2f^1g^1$ $^1A_0$ est la même que la différence entre les états $e^2f^1h^1$ $^3A_1$ et $e^2f^1h^1$ $^1A_0$. La transition $e^2f^1g^1$ $^3A_1 \rightarrow e^2f^1h^1$ $^3A_1$ doit donc correspondre à une bande d'absorption dont la longueur d'onde diffère peu de celle que donne la transition entre les niveaux *g* et *h* donnée par le M.M. Nous avons admis cette façon de calculer.

En deuxième lieu, il faut noter que les transitions entre un niveau comportant deux électrons et un niveau ne comportant qu'un électron et une lacune sont permises. Nous les appellerons « transitions de lacune » et les désignerons par $M_T \rightarrow L_n$. La transition de lacune de longueur d'onde la plus grande $M_T \rightarrow L_1$ est, dans notre cas, $e^2f^1g^1$ $^3A_1 \rightarrow e^1f^2g^1$ $^3A_1$. Elle est de longueur d'onde plus grande que $N \rightarrow V_1$ et correspond approximativement à la longueur d'onde de la transition *ef* en vertu de la remarque précédente.

Nous avons représenté sur la figure 2 le schéma de la configuration électronique et des transitions d'un état de triplet. Sur la figure 5, nous avons représenté ensemble, schématiquement, le spectre prévu des transitions triplet-triplet, le spectre de transition singulet-singulet et d'autres spectres que nous considérons plus bas. Nous avons également indiqué la direction du dipôle correspondant à chaque transition. Dans notre représentation, ce spectre indique en même temps en unités $\bar{E}$ les niveaux excités au-dessus du niveau fondamental (métastable dans ce cas). Il est à noter que ce sont surtout les transitions $M_T \rightarrow L_1$ et L_2, $M_T \rightarrow V_1$ qui sont intéressantes pour la comparaison avec l'expérience. $M_T \rightarrow L_1$ se place dans une région de grandes longueurs d'onde où le colorant n'absorbe pas. $M_T \rightarrow L_2$ et M_T — V_1 se placent dans une région où le colorant absorbe peu. Ces trois bandes d'absorption pourront donc être observées assez facilement dans le spectre du mélange de molécules à l'état normal et de molécules à l'état métastable (superposition du premier et deuxième spectre de la fig. 5). Par contre,

---

(*) Ceci suppose que le couplage spin moment orbital est faible en comparaison avec le couplage entre les spins et entre les moments orbitaux.

(**) Lewis et Kasha [11] ont trouvé des bandes très faibles qu'ils attribuent aux transitions interdites singulet → triplet.

(***) Une bonne mise au point sur l'ensemble de ces questions a été faite récemment par Mlle Laffitte [12].

les autres bandes possibles se trouvent dans une région spectrale où de nombreuses bandes des deux sortes de molécules se superposent et s'enchevêtrent.

Remarquons, enfin, que la transition fg est interdite dans le spectre de la molécule à l'état métastable de triplet.

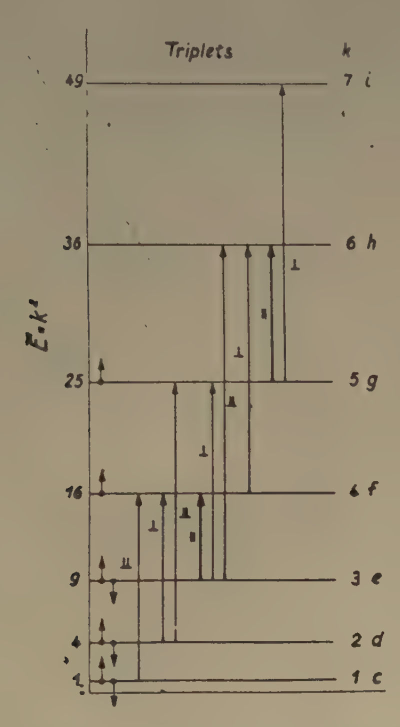


Fig. 2. — Configuration électronique et transitions importantes d'une polyméthine à huit électrons à l'état excité de triplet.

6. L'état de doublet ionisé.

Un calcul inédit de El Komoss montre que des électrons, dans une boîte de potentiel à bords limités ont une probabilité de présence en dehors de la boîte de potentiel qui est loin d'être négligeable, en particulier pour des niveaux excités g, h, etc. (*). Ceci s'applique aux états excités métastables. On doit donc envisager la possibilité de la perte d'un électron après excitation, d'autant plus que le milieu environnant peut contenir des accepteurs d'électrons. Il est d'ailleurs possible que cette fuite de l'électron soit plus facile quand la molécule se présente sous la forme d'un ion négatif (ion négatif de la fluorescéine, par exemple). Nous allons examiner cette possibilité (*). La comparaison avec des données expérimentales plus nombreuses montrera si cette hypothèse est à retenir ou à éliminer (²*).

Une molécule ayant perdu un électron présente une configuration e^2f^1 à l'état normal ionisé. Le modèle métallique à une dimension prévoit que dans une telle molécule polyméthine, l'électron non couplé ne possède pas de moment orbital. Mais le M.M. généralisé à trois dimensions (³*) montre que les isomères usuels doivent posséder dans l'état ionisé un moment orbital non compensé égal à une unité de moment (⁴*). Avec Platt, nous allons désigner les états spectroscopiques relatifs à un moment orbital égal à 1 par la lettre B. L'état spectroscopique est donc un doublet se composant de deux états $^2B_{1/2}$ et $^2B_{3/2}$. Il est difficile de se rendre compte de leur séparation, mais on peut admettre que le M.M. donne le centre de gravité de ces deux niveaux. Nous le désignerons par ^2B. La configuration spectroscopique s'écrira : $e^2f^1\ ^2B$.

7. Le spectre de doublet ionisé.

Dans cette configuration, seules les transitions doublet-doublet sont permises. Parmi ces dernières, celles qui correspondent aux passages fg, fh, eg ou dg ne seront pas différentes, dans notre approximation, des transitions $N \rightarrow V_n$ de la molécule non ionisée (⁵*). Mais en outre, des transitions de lacune telles que ef ou df doivent apparaître dans l'état de doublet ionisé. Nous les désignerons par $N^+ \rightarrow L_1$ et $N^+ \rightarrow L_2$. La première correspond à une bande d'absorption de longueur d'onde plus grande que celle de la bande principale $N \rightarrow V_1$ de la molécule normale. Elle sera donc facilement observable. Sur la figure 3, nous avons représenté schématiquement les configurations et les transitions relatives à une polyméthine à huit électrons à l'état de doublet ionisé ainsi que les directions du dipôle de transition. La figure 5 comporte, avec d'autres spectres, la représentation schématique de celui de cette molécule

(*) La fonction d'onde d'un électron excité possède des valeurs appréciables encore à des distances de l'ordre de plusieurs dizaines d'Å des limites de la boîte de potentiel.

(*) Il est également possible que dans certains cas, l'électron vienne se fixer à un groupement appartenant à la même molécule mais extérieur à la chaîne métallique, de sorte que celle-ci comporterait un électron en moins, sans que la molécule soit ionisée.

(²*) Les résultats des expériences de Lewis et ses collaborateurs avec la fluorescéine semblent être en faveur de cette hypothèse. C'est la raison pour laquelle nous l'envisageons.

(³*) Cette généralisation a été étudiée par El Komoss pour une chaîne ouverte et fera l'objet d'une publication en préparation. Un M.M. à trois dimensions a été étudié précédemment pour des composés cycliques par O. Schmidt, *loc. cit.*, et récemment par Rudenberg et Parr (¹³).

(⁴*) Ce moment orbital est analogue à celui d'électrons p.

(⁵*) Il est possible, toutefois, que le niveau occupé par l'électron isolé soit un peu différent du niveau f de notre approximation.

à l'état de doublet ionisé. Notons que le spectre du mélange de molécules à l'état normal, à l'état de triplet et à l'état de doublet ionisé ne manquera pas d'être complexe et son analyse devrait être basée sur l'étude des intensités relatives de transitions *ef*, *fg* et *gh*.

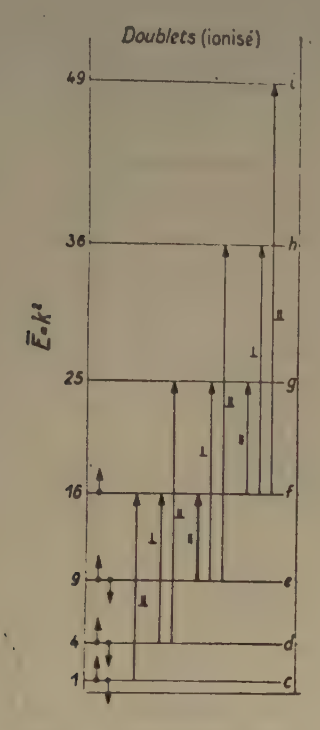


Fig. 3. — Configuration électronique et transitions importantes d'une polyméthine ionisée à sept électrons (ayant perdu un électron) à l'état de doublet.

8. L'état de quadruplet ionisé.

Nous allons enfin considérer une dernière configuration électronique métastable : $d^2e^1f^1g^1 \ominus$. La formation de cette configuration paraît à première vue très improbable. Mais l'interprétation du spectre de la fluorescéine excitée conduit à l'envisager. Une étude expérimentale nouvelle serait nécessaire pour voir si l'interprétation dans l'approximation du M.M. à chaîne ouverte et non ramifiée (*) nécessitant l'hypothèse de la formation de cette configuration est à retenir ou à rejeter (*).

La configuration $d^2e^1f^1g^1 \ominus$ peut se former à partir de la configuration $d^2e^2f^1 \ominus$ par la transition *eg*, doublet-doublet. A basse température, en cédant de l'énergie au milieu environnant, l'état de doublet excité $d^2e^1f^1g^1 \ominus {}^2B$ pourrait se transformer en un état de quadruplet métastable dans lequel les trois électrons isolés chacun sur un niveau se coupleraient en position de spins parallèles. En admettant un couplage faible entre spin et moment orbital de chaque électron, on aboutirait ainsi à un état spectroscopique à moment orbital égal à un et spin résultant égal à 3/2. Cet état de quadruplet comporterait quatre états que l'on doit désigner dans la notation de Platt par ${}^4B_{5/2}$, ${}^4B_{3/2}$, ${}^4B_{1/2}$ et ${}^4B_{-1/2}$ (**), dont la séparation pourrait être considérable. Nous admettrons encore que le M.M. donne le centre de gravité de ces états ; nous le désignerons par la configuration $d^2e^1f^1g^1 \ominus {}^4B$. Notons que sa formation nécessite l'absorption consécutive de deux photons : *fg* avec perte de l'électron excité, puis *eg*. Sa formation présentera les caractéristiques des réactions photochimiques de ce genre (***).

9. Spectre de l'état de quadruplet métastable.

Le spectre d'absorption d'une molécule qui serait dans un état de quadruplet comporterait également des transitions du genre $M_q \rightarrow V$ et $M_q \rightarrow L$, mais serait caractérisé, en outre, par l'interdiction des transitions *ef*, *fg* et *eg*. Comme dans les cas précédents, les transitions de lacunes présentent, du point de vue expérimental, un intérêt spécial, car certaines d'entre elles, par exemple *de* et *ce*, ont des longueurs d'onde plus grandes que la transition $N \rightarrow V_1$ (et $N^+ \rightarrow L$) et pourront être facilement observées.

Nous avons indiqué schématiquement sur la fig. 4 la configuration et les transitions relatives à cette configuration en même temps que l'orientation du dipôle de transition. Enfin, dans la figure 5, nous avons indiqué schématiquement, avec d'autres spectres, celui de la configuration de quadruplet ionisé métastable.

(*) Nous avons fait avec El Komoss des calculs en tenant compte des ramifications pour quelques molécules simples. Les niveaux électroniques obtenus sont un peu différents de ceux que l'on obtient par le calcul négligeant les ramifications. L'accord avec l'expérience est remarquable (6) (*C. R.*, 1953).

(*) Nous en avons déjà fait état dans une publication récente (6) (*C. R.*, 1952).

(**) Ces deux derniers états doivent avoir des énergies différentes.

(***) Dans le cas des spectres de Lewis et Biegeleisen concernant la thionine et le bleu de méthylène, cet état se formerait à la faveur d'une réaction photochimique d'une tout autre nature. Voir (6), *C. R.* (1952).

10. Intérêt de l'étude des spectres des polyméthines à l'état excité (ou ionisé) métastable.

Nous avons vu que l'interprétation des spectres des polyméthines à l'état normal était basée sur l'identification d'un certain nombre de bandes observées avec les transitions *fg*, *eg*, *fh*, *eh*. La comparaison entre les valeurs calculées et observées permet de situer les niveaux électroniques *e*, *f*, *g* et *h*, les uns par rapport aux autres.

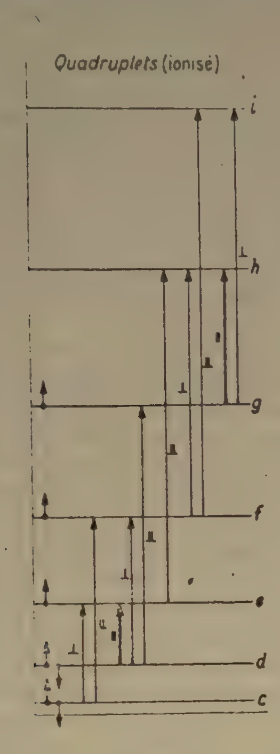


Fig. 4. — Configuration électronique et transitions importantes d'une polyméthine ionisée à sept électrons à l'état excité de quadruplet métastable.

Dans l'analyse précédente, nous avons montré que l'étude des spectres de polyméthines dans des états excités (ou ionisés) métastables permettrait d'observer des transitions comparables à celles des transitions suivantes entre les niveaux donnés par le M.M. : *ce, cf, de, df, dg, ef, eg, eh, fg, fh, gh, gi*. Cette étude permettrait donc d'abord de contrôler, par des transitions faisant intervenir de nouvelles combinaisons de niveaux, la classification et la situation des niveaux électroniques déterminés pour la molécule normale. Elle permettrait ensuite de situer au moins approximativement, dans certains cas, les niveaux *c*, *d* et *i* qui n'apparaissent pas dans les combinaisons des transitions observables avec les molécules à l'état normal. Enfin, l'interdiction de certaines transitions pourra également être une indication intéressante dans l'identification des niveaux. Il est inutile de souligner l'intérêt de cette étude pour la comparaison du M.M. avec l'expérience

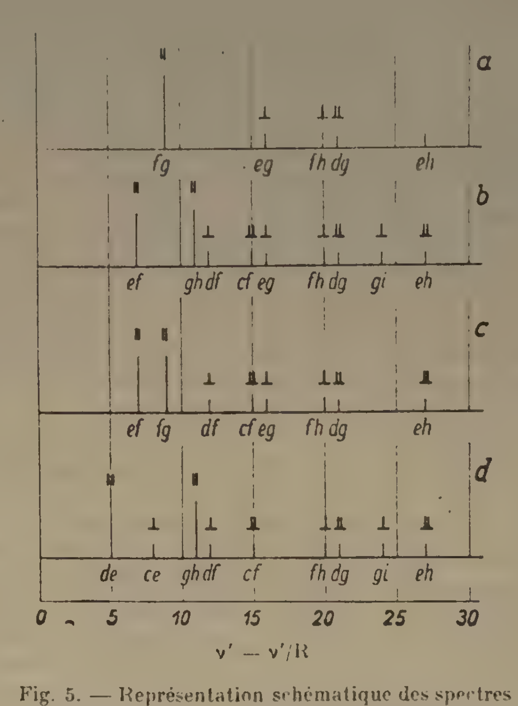


Fig. 5. — Représentation schématique des spectres d'une polyméthine : *a)* spectre de singulets de la molécule normale ; *b)* spectre de triplets de la molécule excitée ; *c)* spectre de doublets de la molécule ionisée ; *d)* spectre de quadruplet de la molécule ionisée, excitée. La position des bandes est indiquée $\left(\text{en nombre d'onde réduits } \bar{\nu}' = \frac{\nu'(2n+1)}{\nu'_1}\right)$ par un trait, leur importance (qualitativement) par la longueur du trait. L'abscisse indique également les états excités au-dessus de l'état normal.

et pour l'analyse des spectres des polyméthines. Nos connaissances sur les spectres des polyméthines excitées étant encore très restreintes, il serait donc intéressant d'effectuer de nombreuses expériences dans cet ordre d'idées. Toutefois, les interprétations des spectres de molécules excitées peuvent présenter des difficultés.

11. Possibilités de comparaison avec l'expérience.

Les données expérimentales que nous possédons actuellement sont très peu nombreuses. Elles sont dues à Lewis et à ses collaborateurs. D'une part, ces

chercheurs ont étudié aux basses températures le spectre de l'état excité de la fluorescéine ([14]). D'autre part, ils ont obtenu des spectres curieux à la suite d'une transformation photochimique aux basses températures de la forme leuco en forme ordinaire de colorants du groupe du bleu de méthylène ([15]). Nous avons esquissé l'étude de ces spectres dans une note préliminaire récente (") (*C. R.*, 1952). Nous verrons dans une publication plus détaillée en préparation que ces derniers spectres semblent pouvoir être expliqués par des transitions M → L et M → V. Mais les conditions expérimentales de cette étude ne sont pas simples.

En ce qui concerne les spectres de la fluorescéine (ion positif), leur interprétation au moyen du M.M. comporte des incertitudes. Mais on peut montrer que les deux bandes d'absorption de l'état phosphorescent, de longueurs d'onde plus grandes que celle de la transition $N \rightarrow V_1$, concordent bien avec les transitions de lacune *ef* et *de* (*). Alors que l'interprétation de l'apparition de la transition *ef* n'offre pas de difficultés ($N^+ \rightarrow L$ ou $M \rightarrow L_1$), celle de l'apparition de la transition *de* supposerait la formation à partir de l'état de doublet ionisé de l'état spectroscopique $d^2e^1f^1g^1$ ^4B que nous avons considéré plus haut. Nous ne voudrions pas nous prononcer sur une telle interprétation avant un nouveau contrôle expérimental. Remarquons, en outre, que la perte d'un électron par l'ion positif de la fluorescéine paraît moins probable que pour l'ion négatif. Il faudrait voir, en particulier, si l'ion négatif de ce colorant, sur le spectre de l'état métastable duquel nous ne possédons pas de données expérimentales, présente à l'état excité des propriétés spectrales analogues (transition *de*). Ce problème mériterait une étude approfondie.

Il y a lieu de noter que les interprétations complètes doivent forcément présenter des difficultés à cause de la complexité des spectres. En effet, déjà dans le cas simple d'un mélange de molécules à l'état normal et à l'état de triplet, il présenterait une superposition des deux premiers spectres de la figure 5. Mais si l'interprétation que nous suggérons est correcte, en plus des molécules de fluorescéine dans les deux états précédents, la solution aux basses températures devrait contenir des molécules ionisées et des molécules ionisées à l'état de quadruplet. On devrait donc observer la superposition des quatre types de spectres de la figure 5. Le spectre résultant serait d'une complexité considérable.

Il est toutefois probable qu'en produisant l'excitation des molécules aux basses températures en lumière polarisée rectilignement, on pourrait plus facilement débrouiller les spectres en étudiant le photodichroïsme qui devrait être produit dans ces conditions. Ce photodichroïsme qui se manifesterait par phototransformations successives serait du deuxième genre (*) dont nous avons donné une théorie phénoménologique ([17]). Cette méthode très sensible devrait pouvoir rendre des services considérables dans l'analyse des phénomènes complexes envisagés.

12. Conclusions.

Nous avons examiné, dans ce mémoire, les prévisions théoriques que l'on pouvait faire sur les spectres des polyméthines excitées aux basses températures en utilisant le M.M. dans l'approximation, ne tenant pas compte des ramifications. A cet effet, nous avons envisagé non seulement la formation de l'état de triplet d'une polyméthine, mais encore de l'état de doublet ionisé et de l'état de quadruplet métastable ionisé. Nous avons encore peu de données expérimentales sur les états des polyméthines. Parmi les données connues, on peut montrer que les deux bandes de grande longueur d'onde qui apparaissent aux basses températures pour la molécule excitée de l'ion positif de fluorescéine peuvent être attribuées à des transitions de lacunes *ef* et *de*, dont la dernière n'est possible que dans un état de quadruplet métastable, ionisé. La formation de ce dernier état, bien que problématique, devrait d'ailleurs être plus facile pour l'ion négatif de ce colorant. Les résultats expérimentaux ne sont pas assez nombreux pour nous permettre de nous prononcer sur la validité de cette interprétation.

Cette analyse suggère de nombreuses expériences nouvelles. L'étude des spectres des polyméthines excitées nous paraît présenter un intérêt considérable, car leur interprétation permettra de former des idées précises sur la position des niveaux électro-

(*) Nous avons interprété le spectre de l'ion positif de la fluorescéine en utilisant un M.M. à chaîne linéaire (analogue à celui de la rhodamine) ne comportant que dix électrons [voir aussi ([9])]. L'incertitude de cette théorie provient de la difficulté d'interpréter d'une façon satisfaisante l'effet bathochrome observé quand on passe à l'ion négatif de la fluorescéine. On admet que les deux ions ont le même nombre d'électrons métalliques, mais des chaînes de longueurs différentes. Cette interprétation n'est pas très satisfaisante, mais permet de situer d'une façon approximative les niveaux électroniques. En utilisant cette théorie malgré son caractère qualitatif, le calcul montre que les transitions *ef* et *de* correspondraient à des bandes de longueurs d'ondes 5.225 Å et 6.750 Å respectivement. L'étude expérimentale du spectre de la fluorescéine à l'état métastable montre des bandes caractéristiques de cet état ayant des longueurs d'onde 5.100 Å et 6.500 Å respectivement, en accord satisfaisant avec la théorie pour une comparaison qualitative.

(*) Classification introduite avec F. El Bedewi : voir thèse de M. Sc., Université Farouk I, Alexandrie, 1949.

niques de ces colorants. Il est à souligner que l'étude du photodichroïsme aux basses températures pourrait faciliter l'analyse des spectres compliqués que l'on doit observer.

Dans un prochain mémoire, nous allons appliquer les considérations développées ci-dessus à l'étude des spectres obtenus lors de la transformation photochimique dans leurs dérivés du bleu de méthylène et de la thionine aux basses températures. Nous avions déjà esquissé cette étude dans une note (*C. R.*, 1952).

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. N. Térenine. — *Acta phys. chim.*, U. R. S. S. (1943), **18**, 210.

(2) G. Lewis et M. Kasha. — *J. A. C. S.* (1944), **66**, 2100.

(3) D. Mc Clure. — *J. chem. Phys.* (1951), **19**, 610.

(4) J. Platt. — *J. of chem. Phys.* (1949), **17**, 484.

(5) R. Mulliken et C. Rieke. — *Rep. Progr. Phys.* (1941), VIII, 230.

(6) S. Nikitine. — *H. P. A.* (1949), XXII, p. 595 ; *J. Chem. Phys.* (1950), **47**, p. 614 ; *ibid.* (1951), **48**, 37 ; *ibid.* (1951), **48**, p. 374 ; *ibid.* (1952), **49**, 175 ; *C. R.* (1952), **234**, p. 926 ; *Bull. Sc. Fac. Chim. Ind. Bologna*, (1952), X, p. 14 ; (en collaboration avec S. G. El Komoss) : *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, p. 798 ; *ibid.* (1951), **48**, p. 44 ; *J. de Phys. et Rad.* (1951), **12**, p. 635 ; *C. R.* (1953), **236**, p. 62, 279.

(7) N. Bayliss. — *J. of Chem. Phys.* (1948), **16**, p. 287 ; voir aussi H. Kuhn, *H. C. A.* (1948), XXXI, p. 1443 ; *Chimia* (1950), **4**, 203.

(8) O. Schmidt. — *Z. Phys. Chem.* (1938), B **39**, p. 59 ; (1939), **42**, p. 83 ; (1939), **44**, 185 ; (1939), **44**, 194 ; (1940), **47**, p. 1.

(9) Mlle E. Laffitte. — *C. R. Acad. Sc.* (1952), **235**, p. 36.

(10) S. Nikitine et S. G. El Komoss. — *J. de Phys. et Rad.* (1951), **12**, 635.

(11) G. Lewis et M. Kasha. — *J. A. C. S.* (1945), **67**, p. 994.

(12) Mlle E. Laffitte. — *J. de Phys. et Rad.* (1951), **13**, p. 148.

(13) K. Rudenberg et R. Parr. — *J. of Chem. Phys.* (1951), **19**, p. 1268.

(14) G. Lewis, D. Lipkin et T. Magel. — *J. A. C. S.* (1941), **63**, p. 3005.

(15) G. Lewis et J. Bigeleisen. — *J. A. C. S.* (1943), **65**, p. 2419.

(16) S. Nikitine. — *J. de Chim. Phys.* (1952), **49**, p. 175.

(17) S. Nikitine — *J. de Phys. et Rad.* (1942), **8**, **3**, p. 203.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DIMENSIONS DES MACROMOLÉCULES RIGIDES. COMPARAISON DES RÉSULTATS DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET DES LOIS HYDRODYNAMIQUES.

I. - Les théories fondamentales des méthodes hydrodynamiques utilisées pour la détermination de la forme et de la dimension des particules rigides.

par J. B. DONNET (*)
(Laboratoire de Chimie Physique, Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse) (**)

Manuscrit reçu le 20-3-53

I. — La théorie du mouvement brownien.

On appelle mouvement brownien cette agitation permanente, désordonnée, qui anime les particules colloïdales et que la figure 1 que nous empruntons à J. Perrin illustre assez bien. Découvert par

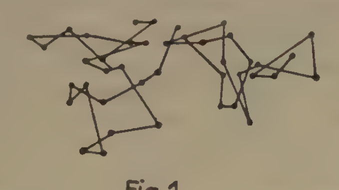


Fig. 1

Positions successives d'un granule animé du mouvement brownien (d'après J. Perrin).

Brown (1) en 1827, un très grand nombre de travaux ont été suscités à l'époque par ce « mouvement des particules microscopiques »; il a fallu toutefois attendre près d'un siècle avant que l'importance de ce phénomène, du point de vue des théories moléculaires, soit mise en évidence.

La théorie a été faite presque simultanément par Einstein (2) en 1905 et 1906 et par Smoluchowski (3) en 1906 ; ce dernier n'a donné toutefois que des résultats approchés.

Il existe différentes démonstrations des formules du mouvement brownien (4), quelle que soit toutefois la méthode employée, il est nécessaire de s'appuyer sur les mêmes hypothèses qui sont les suivantes :

Le milieu liquide est regardé comme formé de molécules soumises, conformément à la théorie cinétique, à l'agitation thermique ; sous l'effet des chocs incessants entre les molécules du solvant et les grosses particules en suspension, cette agitation leur est transmise et constitue le mouvement brownien.

On admet alors que l'on peut appliquer aux mouvements des grosses particules les lois qui régissent les molécules d'un gaz parfait, soumis à l'agitation thermique (théorème de l'équipartition de l'énergie).

Si nous appelons x la composante du déplacement d'un granule animé du mouvement brownien dans une direction quelconque choisie comme axe des abscisses, et si nous supposons que le mouvement de ce granule est entièrement désordonné (probabilités indépendantes pour chacun des bonds) aussi bien en direction qu'en longueur, nous allons avoir au bout d'un temps assez long, en appelant n le nombre de bonds i qui auront eu lieu pendant le temps t :

$$\frac{x_1 + x_2 + \dots x_i \dots + x_n}{n} = 0$$

par contre, le carré moyen $\bar{x}^2$ du déplacement n'est pas nul et la théorie montre que :

$$\bar{x}^2 = \frac{2\ RT}{N.f} \times t \qquad (1)$$

formule dans laquelle R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue à laquelle se déroule l'expérience, N le nombre d'Avogadro, et f le coefficient de frottement hydrodynamique qui s'oppose au déplacement de la particule dans le milieu considéré.

D'autre part, comme nous le verrons plus loin, la théorie de la diffusion dans les liquides permet de définir un coefficient de diffusion Δ exprimé par la relation :

$$\Delta = \frac{R.T}{N.f} \qquad (2)$$

ainsi la relation (1) peut s'écrire :

$$\bar{x}^2 = 2.\Delta.t \qquad (1')$$

(*) La bibliographie paraîtra avec la Ve partie de ce travail.
(**) Ce travail a été exécuté au Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire de Strasbourg.

ce qui lie le mouvement brownien au processus de diffusion. Ce résultat se généralise encore dans la théorie d'EINSTEIN et l'équation (2) est valable aussi bien pour la marche de la diffusion de translation, que pour le processus de diffusion de rotation à condition de prendre pour f une valeur convenable.

II. — DIFFUSION DE TRANSLATION.

D'une manière générale, on désigne sous le vocable « diffusion » la copénétration de deux corps l'un dans l'autre en dehors de toute influence extérieure, que ces corps soient solides, liquides ou gazeux, le phénomène se poursuivant jusqu'à ce que chacun des deux corps soit uniformément réparti dans tout l'espace accessible.

Dans le cas de la diffusion des liquides, on a surtout étudié la diffusion d'un corps dissous dans son propre solvant, le problème de la diffusion d'une solution colloïdale étant un problème analogue, aux dimensions près des molécules qui diffusent.

Les phénomènes de diffusion étaient connus [4] avant que le mouvement brownien soit découvert et que son mécanisme soit éclairci, et une théorie phénoménologique de la diffusion avait déjà été proposée par FICK en 1885 [5] qui avait montré en s'appuyant sur l'analogie entre la diffusion et la propagation de la chaleur, la proportionnalité de la quantité de matière dm qui traverse pendant le temps dt la section Q de la cuve contenant la solution, avec le gradient de concentration dn/dx qui existe au sein de la solution, perpendiculairement à Q, n désignant ici la concentration en nombre, c'est-à-dire le nombre de particules par cm³. On peut donc écrire :

$$dm = -Q\left(\frac{dn}{dx}\right)dt \qquad (3)$$

le coefficient de proportionnalité Δ étant appelé coefficient de diffusion. Des transformations classiques de l'équation (3) donnent alors, à condition que Δ soit une constante, c'est-à-dire qu'il soit indépendant de la concentration, l'équation suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \Delta \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \qquad (4)$$

qui est généralement appelée équation de FICK.

La théorie de FICK, bien qu'elle donne une expression mathématique exacte, ne décrit pas le mécanisme de la diffusion, par contre la théorie de NERNST [6] est une théorie moléculaire, qui redonne d'ailleurs les mêmes résultats.

EINSTEIN a montré comment cette théorie pouvait être étendue aux particules colloïdales en reliant Δ au carré moyen $\overline{x}^2$ et montrant ainsi la parenté entre les phénomènes de diffusion et le mouvement brownien.

L'équation (4) peut être intégrée si, comme EINSTEIN, on suppose qu'au temps $t = 0$, toutes les particules se trouvent dans le plan d'abscisse $x = 0$ et qu'au temps $t = \infty$, la répartition est devenue uniforme, l'équation de FICK admet comme solution :

$$n = \frac{n_0}{2}\left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{\Delta_t t}}\right)\right] \qquad (5)$$

avec :

$$\Phi = \frac{2}{\pi}\int_0^x e^{-u^2}, \quad u = \frac{x}{2\sqrt{\Delta_t t}}$$

et l'on remarquera que si c_m exprime la concentration massique, c'est-à-dire le poids en gramme de substance dispersée par unité de volume, $n = \frac{c_m}{m}$, l'équation (5) s'écrit aussi :

$$c_m = \frac{(c_m)_0}{2}\left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{\Delta_t t}}\right)\right]$$

c_m étant la concentration au temps t en un point situé à la distance x de l'origine des abscisses, c'est-à-dire pratiquement la surface de séparation solution-solvant, $(c_m)_0$ étant, dans ces conditions, la concentration initiale massique des particules colloïdales, c'est sous cette forme que nous utiliserons plus loin cette équation.

Le calcul de Δ à partir de l'équation (2) nécessite la connaissance du coefficient de frottement hydrodynamique f qui est lié à la forme et aux dimensions des particules, si nous connaissons l'expression de f, la mesure de Δ nous donnera donc le moyen de mesurer les dimensions des particules de forme donnée.

STOKES [7] a calculé f pour une solution de sphères rigides toutes identiques entre elles (solution que nous désignerons par le terme de solution monodispersée), en admettant l'absence d'interactions entre les sphères, c'est-à-dire que la concentration est suffisamment petite pour que chacune des particules se comporte comme si elle était seule, nous retrouverons fréquemment cette condition restrictive dans ce qui suit, et une telle solution sera encore appelée : solution infiniment diluée. Le calcul de STOKES suppose, d'autre part, que les dimensions des sphères sont telles qu'à leur échelle le solvant se comporte comme un fluide continu et enfin, on admet que la vitesse des sphères est assez petite pour que les termes quadratiques par rapport aux vitesses soient négligeables. Dans ces conditions :

$$f = 6\pi\eta_0 r \qquad (6)$$

en désignant par η_0 la viscosité du solvant et r le rayon des sphères.

F. PERRIN (8) a étendu ce calcul, sous les mêmes hypothèses, au cas d'une suspension monodispersée d'ellipsoïdes de révolution rigides. Si l'on désigne par 2 a la longueur de l'axe de révolution de l'ellipsoïde 2 b, l'axe équatorial, par v le volume de cet ellipsoïde et par $p = \frac{a}{b}$ l'allongement, on a l'expression :

$$f = \frac{6 \pi \eta_0 V^{1/3}}{1,612 \; t(p)}$$

avec pour $t(p)$ les expressions α ou β de la formule (7) suivant que l'ellipsoïde est allongé ou aplati.

$$\left.\begin{aligned} (\alpha) : p > 1 \quad t(p) &= \frac{p^{1/3}}{\sqrt{p^2-1}} \cdot \operatorname{Log}\left(p + \sqrt{p^2-1}\right) \\ (\beta) : p < 1 \quad t(p) &= \frac{p^{1/3}}{\sqrt{1-p^2}} \cdot \operatorname{Arc\,tg}\left(\frac{\sqrt{1-p^2}}{p}\right) \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

L'expression (2) s'écrira donc :

$$\Delta = \frac{1,612 \; k \; T}{6 \; \pi \; \eta_0 \; v^{1/3}} \; t(p) \qquad (2')$$

Notons que le calcul de $t(p)$ a été refait indépendamment par Herzog ILLIG et KUDAR (9) qui sont arrivés au même résultat.

Le calcul de f pour d'autres formes de particules est très difficile et n'a pas encore reçu de solution.

III. — DIFFUSION DE ROTATION.

Le mouvement brownien de translation dont nous venons de parler s'accompagne d'un mouvement brownien de rotation, les particules prenant à chaque instant des orientations différentes, en même temps qu'elles exécutent des bonds désordonnés dans toutes les directions.

Si nous désignons par α l'angle que fait une direction donnée, repérée sur une particule, avec un axe de référence choisi arbitrairement au sein de la solution, EINSTEIN (2) a montré que :

$$\Delta \alpha^2 = 4 \; D \cdot t \qquad (8)$$

D étant appelé coefficient de diffusion de rotation, par analogie avec la diffusion de translation.

La théorie d'EINSTEIN montre que :

$$D = \frac{R \; T}{N} \; \frac{1}{C} = \frac{k \; T}{C} \qquad (9)$$

k étant la constante de BOLTZMANN, et C le coefficient de frottement qui exprime la force qui s'oppose au mouvement de rotation de la particule au sein du fluide qui l'entoure.

KIRCHOFF (10) a fait le calcul de C, pour une suspension infiniment diluée de sphères rigides et il a montré que :

$$C = 8 \; \pi \; \eta_0 \; r^3 \qquad (10)$$

F. PERRIN a calculé C dans le cas d'une suspension d'ellipsoïdes rigides, de révolution, et il a montré que si l'on écrit C sous la forme :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{8 \; \eta_0 \; v} \; r(p) \qquad (10')$$

dans laquelle $r(p)$ désigne une fonction de l'allongement p, on trouve pour $r(p)$ l'expression (11) :

$$\left.\begin{aligned} p>1 \quad r(p) &= \frac{2 \; p^2}{p^4 - 1}\left[\frac{2 \; p^2 - 1}{2 \; p\sqrt{p^2-1}} \cdot \operatorname{Log}\left(\frac{p+\sqrt{p^2-1}}{p-\sqrt{p^2-1}}\right) - 1\right] \\ p<1 \quad r(p) &= \frac{2 \; p^2}{1 - p^4}\left[\frac{1 - 2 \; p^2}{p\sqrt{1-p^2}} \cdot \operatorname{Arc\,tg}\left(\frac{1 - p^2}{p}\right) + 1\right] \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Ces expressions de $r(p)$ peuvent être approximées si $p \geq 1$, c'est-à-dire pratiquement pour $p \geq 10$, et BURGERS (10) a donné l'expression approchée :

$$r(p) = \frac{4(\operatorname{Log} 2 \; p - 0,5)}{p^2} \qquad (11\,a)$$

BURGERS a calculé également une expression approchée pour les cylindres de révolution :

$$r(p) = \frac{6(\operatorname{Log} 2 \; p - 0.8)}{p^2} \qquad (11\,b)$$

Si nous pouvons mesurer D expérimentalement, ce qui précède montre que nous pourrons en tirer les dimensions des particules. Nous allons montrer que la mesure de D est possible grâce à la biréfringence d'écoulement.

Biréfringence d'écoulement.

On appelle biréfringence d'écoulement, la biréfringence accidentelle provoquée dans un milieu liquide par les forces mises en jeu dans l'écoulement du liquide. Ce phénomène a été découvert en 1874 par MAXWELL (11), ce qui lui vaut souvent le nom d'effet MAXWELL.

L'observation du phénomène se fait, en général, à l'aide de l'appareil de COUETTE à cylindres coaxiaux dans lequel il est possible de réaliser un écoulement laminaire à gradient de vitesse G constant. L'expérience permet de déterminer les lignes neutres et la grandeur de la biréfringence Δn de la lame liquide en écoulement.

Si nous repérons, comme sur la figure 2, la direction de l'écoulement par un axe OX et si nous choisissons comme système de référence le système OXYZ tel que OY soit perpendiculaire au plan de l' « écoulement, c'est-à-dire parallèle aux génératrices des cylindres, le plan XOZ définit le plan de l'écoulement.

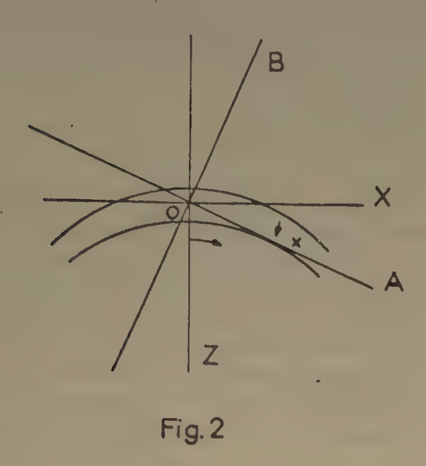


Fig. 2

Nous appellerons x l'angle que fait une des directions des lignes neutres de la lame liquide en écoulement, avec la direction OX, et on choisira, par ailleurs, la ligne neutre considérée de telle manière que $x \leq \frac{\pi}{4}$ ce qui est toujours possible. La grandeur de la biréfringence sera donnée, d'autre part, par la relation $\Delta n = n_a - n_b$; n_a et n_b étant les indices de réfraction relatifs aux directions OA et OB des lignes neutres, on voit que Δn peut être positif ou négatif. La figure 3 montre la manière dont sont généralement présentée les résultats expérimentaux.

Les liquides purs donnent une biréfringence d'écoulement que l'on peut considérer comme négligeable dans les domaines des gradients où l'on étudie la biréfringence d'écoulement des particules colloïdales.

Après la tentative infructueuse de RAMAN et KRISHNAN [12], les premiers fondements d'une théorie basée sur l'orientation des particules furent élaborées par BOEDER [13], KUHN [14] et HALLER [15]. Le premier, SADRON [17] a donné une solution satisfaisante du problème de l'orientation commençante (G petit) en limitant le problème au plan de l'écoulement et en s'appuyant sur les résultats de JEFFERY [16] qui avait étudié théoriquement le mouvement d'un ellipsoïde dans un écoulement laminaire. PETERLIN et STUART [18] ont donné ensuite la solution complète du problème et nous allons rappeler leurs résultats.

La théorie de PETERLIN est faite en s'appuyant, d'une part, sur l'hydrodynamique classique pour établir le mouvement de la particule et sur la théorie quasi-statique de la propagation de la lumière [19] pour le calcul du champ interne ; ce qui suppose que la plus grande dimension des particules demeure petite devant la longueur d'onde de la lumière utilisée dans la mesure. PETERLIN admet, en outre, que les particules sont des ellipsoïdes de révolution rigides, monodispersés, en solution infiniment diluée et dont les axes de symétrie géométriques sont également les axes optiques, ce qui permet de confondre les lignes neutres du milieu en écoulement avec les axes de symétrie de la fonction de répartition des axes de révolution de la particule.

Dans ces conditions, la théorie montre que, d'une manière générale, les lignes neutres de la solution font un angle de 45° avec la direction de l'écoulement lorsque le gradient est petit (~ 0) et l'on peut écrire :

$$\left.\begin{aligned} (\pi/4 - \chi) &= \frac{G}{12\,D}\left[1 - \frac{G^2}{108\,D^2}\left(1 + \frac{24\,b^2}{35} + \dots\right)\right] \\ \Delta n &= \frac{2\pi}{n_0}\cdot\frac{b}{15}\cdot\frac{G}{D}\,(g_1 - g_2) \\ &\qquad \left[1 - \frac{G^2}{72\,D^2}\left(1 + \frac{6\,b^2}{35}\right) + \dots\right] C_v \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

C_v étant ici la concentration en volume, c'est-à-dire le volume total des particules dispersées par unité de volume. Dans ces expressions, le terme b a la valeur :

$$b = \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1} \quad \text{et} \quad g_i = \frac{n_i^2 - n_o^2}{4\pi + \frac{n_i^2 - n_o^2}{n_o^2} \times L_i}$$

n_0 étant l'indice du solvant, n_i celui de la particule selon l'axe i, et les termes L_i étant des fonctions de l'allongement p, dont le calcul remonte à MAXWELL, et dont les valeurs diffèrent de moins de 2 % des valeurs limites $L_1 = 0$, $L_2 = 2$ pour p infini, dès que p dépasse 10. D'autre part, on remarque que si p dépasse 10, on peut limiter les développements en série des équations (12) au premier terme :

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\pi}{4} - \chi\right) &= \frac{G}{12\,D} \\ \Delta n &= \frac{2\pi}{n_0}\cdot\frac{b}{15}\cdot\frac{G}{D}\,(g_1 - g_2)\,.\,C_v \end{aligned}\right\} \quad (12\,a)$$

Ainsi, la détermination des lignes neutres, dont nous verrons plus loin comment elle s'effectue, permet la mesure de D, à la seule condition que les particules soient des ellipsoïdes de révolution, et qu'ils satisfassent aux conditions restrictives que nécessite la théorie.

Remarquons que l'on peut adjoindre à l'équation (12 *a*) l'expression (13) qui donne la différence d'indice entre solution et solvant [20] :

$$\Delta n = \frac{2\pi}{n_0} \frac{g_1 + 2 g_2}{3} \cdot C_v \qquad (13)$$

ce qui permet, grâce à la mesure de Δn par biréfringence d'écoulement et réfractométrie, de déterminer expérimentalement les facteurs g_1 et g_2, c'est-à-dire les indices n_1 et n_2 des particules.

IV. — Viscosité.

La viscosité d'un gaz ou d'un liquide est une propriété bien connue, et la théorie cinétique des gaz permet, on le sait, de calculer la viscosité d'un gaz parfait. Il n'en est pas de même pour un liquide pur, car les théories cinétiques de l'état liquide sont encore dans un état peu satisfaisant. Mais dans le cas des suspensions colloïdales, il est possible, en considérant toujours le solvant comme fluide continu, de calculer l'accroissement de viscosité dû à la présence des particules.

Einstein [21] a calculé le premier la viscosité d'une solution infiniment diluée de sphères rigides placées dans un écoulement laminaire, en admettant que le solvant adhère à la surface des particules et que l'influence des parois est négligeable. Il a montré que l'on a, en appelant viscosité relative η_r le rapport de la viscosité de la solution η_r à la viscosité du solvant η_0, la relation :

$$\eta_r = 1 + 2{,}5 \cdot C_v \qquad (14)$$

c_v désignant toujours la concentration en volume de la solution. Si nous appelons viscosité spécifique η_{sp} la quantité $\eta_n - 1$ et si c_m représente la concentration en masse, *d* la densité des particules en suspension, *v* leur volume et *m* leur masse, on peut remarquer que, en l'absence de solvatation :

$$C_v = \frac{C_m}{d} = \frac{v}{m} \times C_m$$

et on peut écrire :

$$\frac{\eta_{sp}}{C_m} = \frac{v}{m} \times 2{,}5 \qquad (14\,a)$$

Le calcul d'Einstein, dont les résultats ont été retrouvés par une méthode différente par Guth et Mark [23], est valable pour l'écoulement de Couette, mais R. Simha [22] a montré que la formule (14) demeure valable pour l'écoulement capillaire.

Le cas des particules allongées est plus complexe, il faut alors tenir compte, en général, de l'effet d'orientation des particules sous l'influence du gradient de vitesse de l'écoulement [24]. Dans le cas où le gradient est faible et cette orientation négligeable, le problème a été traité entièrement pour les particules en forme d'ellipsoïdes de révolution. Eisenchitz [25], Burgers [26] et Peterlin ont donné une première solution, incomplète, du problème et la solution correcte a été trouvée par Simha [27] et W. Kuhn [31], indépendamment l'un de l'autre. Le résultat ne s'exprime analytiquement que pour $p \geq 20$ et dans ce cas $\frac{\eta_{sp}}{c_m}$ est donné par une expression du type de l'expression (14 *a*), que nous écrirons sous la forme :

$$\frac{\eta_{sp}}{C_m} = \frac{v}{m} \Lambda \cdot (p) \qquad (15)$$

Dans cette expression, $\Lambda\,(p)$ est une fonction de l'allongement *p* de l'ellipsoïde prenant la valeur 2,5 pour $p = 1$ et qui, pour $p \geq 20$ s'exprime par la formule (16) :

$$\Lambda(p) = \frac{p^2}{15(\text{Log}\, 2\,p - 1{,}5)} + \frac{3\;p^2}{5(\text{Log}\, 2\,p - 0{,}5)} + \frac{14}{15} \qquad (16)$$

Notons que Mehl, Oncley et Simha [28] ont donné de cette formule l'expression approchée $\Lambda\,p = 0{,}233\,p^{16{,}98}$ et que Onsager [30], ainsi que l'a montré Lauffer [29], avait déjà proposé une expression limite de la formule (16).

Si le gradient n'est plus nul, le calcul de $\frac{\eta_{sp}}{c_m}$ fait intervenir le paramètre $\alpha = \frac{4D}{G}$ qui permet de tenir compte de l'influence de l'orientation des particules et du mouvement brownien. Le calcul de $\frac{\eta_{sp}}{c_m}$ a été fait par Kuhn [31] (*) qui arrive au résultat suivant :

$$\frac{\eta_{sp}}{C_m} = \left(\frac{\eta_{sp}}{C_m}\right)_{G=0} \times \left[1 - \frac{1}{2} \times 1{,}09\;\alpha^2\right] \qquad (17)$$

On voit que pour les valeurs courantes de D et avec les valeurs généralement utilisées de G, l'erreur commise en confondant $\frac{\eta_{sp}}{c_m}$ mesuré à un gradient donné, avec $\left(\frac{\eta_{sp}}{c_m}\right)_{G=0}$ mesuré à gradient nul, est faible.

Une complication nouvelle s'introduit quand les particules sont chargées, même si elles sont à dilution infinie, il se produit alors ce que l'on appelle l'effet « électro-visqueux ». On appelle ainsi l'augmentation

---

(*) Le calcul de $\frac{\eta_{ps}}{C_v} = f(\alpha)$, qu'ont fait Peterlin [26] et Burgers étant incomplet, nous n'en parlerons pas.

de viscosité d'une suspension lorsque les particules acquièrent une charge sous forme de double couche diffuse.

La théorie de ce phénomène a été faite par SMOLUCHOWSKI [38] et KRANSY-ERGEN [40] ; BOOTH [41] l'a modifiée récemment et proposé, dans le cas de particules sphériques, la formule suivante :

$$\frac{\eta_{sp}}{C_v} = 2{,}5 \left| 1 + \frac{1}{\chi\, \eta_0\, r^2} \left(\frac{\zeta . \varepsilon}{2\pi} \right)^2 \pi b^2 (1 + b^2)\, Z(b) \right| \qquad (18)$$

Dans cette formule, χ représente la conductibilité du solvant, ε sa constante diélectrique, r le rayon de la particule et ζ son potentiel électro-cinétique ; $Z(b)$ est une fonction du paramètre b, lequel est égal au rapport du rayon de la particule à l'épaisseur de la double couche diffuse.

L'existence même de l'effet électro-visqueux a été controversée, et nous en discuterons plus loin.

V. — Sédimentation.

Si nous appliquons un champ de forces uniforme à une solution de particules monodispersées, et infiniment diluées, chacune des particules prendra, sous l'action de la force Φ, une vitesse $\vec{v}$ telle qu'en régime permanent on ait $\vec{v} = \Phi / f$, f étant le coefficient de frottement hydrodynamique, lié à la forme et aux dimensions que nous avons déjà rencontré.

On voit que la mesure de la vitesse de sédimentation $\vec{v}$, que prendront les particules sous l'influence de la force Φ, permettra de déterminer f et c'est là le principe des mesures de sédimentation.

Le champ de la pesanteur $\Phi = g$ est cependant trop faible pour que $\vec{v}$ atteigne des valeurs mesurables, sinon dans le cas de très grosses particules ($r \sim 1\ \mu$) ; aussi, depuis SVEDBERG [32], a-t-on eu recours à des accélérations centrifuges pouvant aller jusqu'à 10^6 g.

La mesure de la vitesse de sédimentation dx/dt sous l'influence d'une force centrifuge $\Phi = m.\omega^2 x$, ω étant la vitesse de rotation et x la distance au centre de rotation, permettra donc de mesurer f grâce à la relation $dx/dt = \dfrac{m.\omega^2 . x}{f}$. Si l'on remarque que $f = \dfrac{k.T}{.\Delta}$ et en tenant compte de la poussée hydrostatique, on arrive en définitive à l'équation :

$$m = \frac{k.T.s}{\Delta\,(1 - Vd_0)} \qquad (19)$$

dans laquelle V représente le volume spécifique de la particule, d_0 la densité du solvant et s, appelée constante de sédimentation, a pour expression :

$$s = \frac{dx/dt}{\omega^2\, x} \qquad (19')$$

On peut, d'autre part, se proposer de mesurer la répartition des concentrations dans la cellule d'expérience, lorsque l'on aura atteint un état d'équilibre où la sédimentation sera exactement compensée par la diffusion. Si nous appelons c_1 et c_2 les concentrations observées aux distances r_1 et r_2 du centre de rotation, on aura l'expression [25] dite formule de SVEDBERG, qui peut être obtenue sans aucune hypothèse sur la forme et la dimension des particules :

$$m = \frac{k.T.\mathrm{Log}\ c_1/c_2}{(1 - Vd_0)\,\omega^2\,(r_1 - r_2)} \qquad (20)$$

Il est malheureusement difficile d'atteindre cet état d'équilibre qui nécessite pour s'établir un temps très long, de plusieurs jours avec les appareils courants, et l'on éprouve quelques difficultés à maintenir la vitesse de rotation et la température constante pendant toute la durée de la mesure. Aussi, ne mesure-t-on généralement que la vitesse de sédimentation qui, à condition de connaître Δ, permet de déterminer la masse m des particules.

VI. — Cas des milieux polydispersés.

Dans tout ce qui précède, nous avons vu les résultats que donnent les théories fondamentales pour les milieux monodispersés. En fait, les suspensions de particules colloïdales que l'on prépare ne sont jamais parfaitement monodispersés et nous allons montrer comment on peut tenir compte de la polydispersité dans le cas de la diffusion de translation, de la diffusion de rotation, de la viscosité.

D'une manière générale, nous désignerons par ν_i, γ_i et φ_i les concentrations relatives en nombre, masse ou volume, des particules de l'espèce i, au sein du mélange que constitue la solution en expérience ; ces quantités sont définies par les expressions :

$$(\alpha) \begin{cases} \nu_i = \dfrac{n_i}{\Sigma_i\, n_i} = \dfrac{n_i}{n} \\[2ex] \gamma_i = \dfrac{(C_m)_i}{C_m} \\[2ex] \varphi_i = \dfrac{(C_v)_i}{C_v} \end{cases}$$

Les quantités ni, $(cm)i$, $(cv)i$ désignant respectivement les concentrations en nombre, en masse et en volume des particules dans la solution en expérience.

D'autre part, il est bien entendu que dans tous les cas envisagés ici, les particules ne diffèrent entre elles, d'une espèce à une autre, que par un seul paramètre, leur rayons dans le cas de particules

sphériques, ou leur longueur dans le cas de particules allongées.

Le microscope électronique nous permettra de déterminer directement, par numération, la concentration relative en nombre ν_i, et l'on passera aux expressions γ_i ou φ_i, grâce aux formules suivantes :

$$(\beta)\ \begin{cases} \varphi_i = \gamma_i = \dfrac{\Sigma_i\, \nu_i\, r_i^3}{\nu_i\, r_i^3} & \text{pour le cas de particules sphériques} \\[2ex] \varphi_i = \gamma_i = \dfrac{\nu_i\, l_i}{\Sigma_i\, \nu_i\, l_i} & \text{pour le cas de particules allongées (ellipsoïdes ou cylindres de révolution et parallélépipèdes).} \end{cases}$$

que l'on obtient facilement en remarquant que d'après ce qui précède et si v_i désigne le volume de la particule d'espèce i, on aura : $v_i = k_i r^3_i$ ou $k_2 l_i$ suivant que la particule est une sphère ou une particule allongée et que l'on aura d'autre part : $m_i = v_i \times d$, la densité demeurant inchangée pour les particules, quelle que soit leurs dimensions.

Diffusion de translation.

Comme on le verra plus loin, on calcule Δ à l'aide de la tangente au point d'inflexion de la courbe expérimentale $cm = f(x)t$. La pente $\dfrac{dc_m}{dx}$ ainsi déterminée ayant pour expression la formule (21) que l'on tire facilement de l'équation (5) :

$$\frac{dc_m}{dx} = \frac{(c_m)_o}{2\sqrt{\pi\, \Delta\, t}} \tag{21}$$

expression que nous pourrons écrire :

$$\frac{dc_m}{dx} = \frac{(c_m)_o}{K\sqrt{\Delta}}$$

l'expérience étant faite après le temps de diffusion t.

S'il n'y a pas d'interactions, cette relation pourra être appliquée à chacun des constituants i de la solution dont la concentration initiale sera : $(c_{mi})_o = (cm)^o \times \gamma_i$ et la constante de diffusion Δ_i.

Si nous admettons, ce qui est justifié dans chacun des cas examinés, que la somme des courbes $c_{mi} = f(x)$ ne diffère pas sensiblement de l'intégrale d'une courbe de Gauss, nous pourrons écrire :

$$\frac{dc_{mi}}{dx} = \frac{(c_{mi})_o}{K\sqrt{\Delta_i}}$$

et :

$$\Sigma_i\ \frac{dc_{mi}}{dx} = \frac{dc_m}{dx} = \frac{\Sigma(c_{mi})_o}{K\sqrt{\Delta_i}} = \frac{(c_m)_o}{K\sqrt{\Delta}}$$

soit encore :

$$\frac{(c_m)_o}{K}\ \Sigma_i\ \frac{\gamma_i}{\sqrt{\Delta_i}} = \frac{(c_m)_o}{K} \times \frac{1}{\sqrt{\Delta}}$$

d'où :

$$\Delta = \left(\frac{1}{\Sigma_i \dfrac{\gamma_i}{\sqrt{\Delta_i}}} \right)^2 \tag{22}$$

Diffusion de rotation.

D étant mesuré dans nos expériences par biréfringence d'écoulement, nous allons étudier l'influence de la polydispersité dans cette mesure.

Sadron ([23]) a calculé l'influence de la polydispersité sur la position des lignes neutres et a donné la formule :

$$\text{tg}\ 2\chi = \frac{\Sigma_i\ \Delta n_i\ \sin 2\chi_i}{\Sigma_i\ \Delta n_i\ \cos 2\chi_i} \tag{23}$$

si nous posons $x + \theta = \dfrac{\pi}{4}$, la formule peut s'écrire en fonction de θ :

$$\text{tg}\ 2\theta = \frac{\Sigma_i\ \Delta n_i\ \cos 2\theta_i}{\Sigma_i\ \Delta n_i\ \sin 2\theta_i}$$

ce qui, par des transformations classiques, peut encore s'écrire :

$$\frac{2\ \text{tg}\ \theta}{1 - \text{tg}^2\ \theta} = \frac{\Sigma_i\ \Delta n_i\ \dfrac{2\ \text{tg}\ \theta_i}{1 + \text{tg}^2\ \theta_i}}{\Sigma_i\ \Delta n_i\ \dfrac{1 - \text{tg}^2\ \theta_i}{1 + \text{tg}^2\ \theta_i}}$$

Nous avons vu plus haut que $\dfrac{\pi}{4} - x \to \dfrac{G}{12D}$

or, il est facile de voir sur la figure 3 que $\dfrac{\left(\dfrac{\pi}{4} - \chi\right)}{G}$ $\to \text{tg}\ \theta$ quand $G \to O$. Si, d'autre part, nous négligeons les termes en $tg^2\theta$, ce qui est justifié par les valeurs

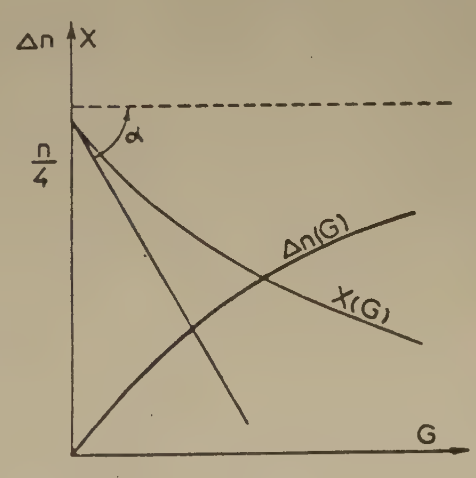


Fig. 3

habituelles de D, nous arriverons à la formule :

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\Sigma_i \Delta n_i \operatorname{tg} \theta_i}{\Sigma_i \Delta n_i} \qquad (24)$$

dans laquelle Δn_i a la valeur donnée par l'équation (12 *a*). Nous remarquerons que dès que $p > 10$, $b = 1$; et nous supposerons, en outre, que les termes optiques g_1 et g_2 sont indépendants de la longueur de la particule, ce qui suppose simplement que les indices n_1 et n_2 sont les mêmes pour toutes les particules. Nous voyons alors que Δn_i peut se mettre sous la forme $\Delta n_i = \frac{K c_{vi}}{D_i}$. En remplaçant $tg\ \theta_i$ et Δn_i par leur valeur, la formule (24) devient :

$$\frac{1}{\bar{D}} = \frac{\Sigma_i \frac{\varphi_i}{D_i^2}}{\Sigma_i \frac{\varphi_i}{D_i}} \qquad (25)$$

formule qui nous permettra de calculer la constante de diffusion de rotation moyenne $\bar{D}$, apparente, de la solution.

On peut calculer de la même manière, et avec les mêmes hypothèses, un $\bar{D}$ tiré des mesures de Δn ; nous partirons de la formule suivante également calculée par Sadron :

$$(\Delta n)^2 = [\Sigma_i \Delta n_i \sin 2 \chi_i]^2 + [\Sigma_i \Delta n_i \cos 2 \chi_i]^2$$

et le résultat s'exprime par :

$$\bar{D} = \frac{1}{\sqrt{\left(\Sigma_i \frac{\varphi_i}{D_i}\right)^2 + \left(\Sigma_i \frac{1}{6} \frac{\varphi_i}{D_i^2}\right)^2}} \qquad (25')$$

Viscosité.

Le cas de la viscosité est particulièrement simple et si la solution en expérience est à dilution infinie, nous voyons immédiatement que dans le cas des sphères, d'après la formule d'Einstein, la polydispersité n'aura aucune influence sur la viscosité qui ne dépend pas de la dimension des sphères, mais seulement de leur concentration.

Dans le cas de particules allongées, nous avons vu que :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{v}{m} \cdot \Lambda(p)$$

Si la solution est infiniment diluée, on aura purement et simplement additivité des accroissements de viscosité dus à chacune des espèces [34], ce qui s'exprime par :

$$(\eta_{sp})_i = \Lambda_i c_{vi} = V_{sp} c_m \Lambda_i \varphi_i$$

ce que nous écrirons encore :

$$[\bar{\eta}_i] = \left| \frac{\bar{\eta}_{sp}}{c_m} \right|_{c \to 0} = V_{sp} \Sigma_i \Lambda(p_i) \varphi_i \qquad (26)$$

Les résultats qui précèdent permettront donc de calculer, si l'on connaît γ_i ou φ_i, les paramètres $\bar{\Delta}$, $\bar{D}$ ou $[\bar{\eta}]$. L'étude au microscope électronique donnant la répartition en nombre des constituants des mélanges, on aura ainsi ν_i, à partir duquel il sera possible de calculer χ_i, φ_i et donc de tenir compte dans l'interprétation de nos résultats de l'influence de la polydispersité.

VII. — Les vérifications expérimentales existantes.

Les tentatives de vérifications expérimentales des théories que nous venons de résumer se sont multipliées depuis le premier mémoire d'Einstein, et nous allons rappeler brièvement les résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de la diffusion brownienne et dans l'étude de la viscosité.

C'est à J. Perrin [35] et à ses collaborateurs [36] que revient le mérite d'avoir établi indiscutablement la validité expérimentale de la théorie du mouvement brownien, avec des sols de gomme gutte et de mastic [37] qu'ils obtenaient en solutions monodispersées de particules sphériques. Ces expériences ont porté sur des particules dont les rayons allaient de 5,5 à 0,2 μ et ont montré, aussi bien pour la diffusion de translation que pour la diffusion de rotation, l'accord entre théorie et expérience.

De très nombreuses mesures analogues ont été faites à la même époque [4], mais les moyens employés ne permettaient pas d'aller beaucoup plus loin que J. Perrin, et il a fallu attendre les travaux de M. A. Lauffer [38], avec un sol de virus de la mosaïque du tabac, pour pénétrer dans un autre domaine de dimensions des particules. Le virus de la mosaïque du tabac (V.M.T.), s'il est extrait avec soin donne des suspensions dans lesquelles prédominent les bâtonnets de 2.800 Å de longueur et de 150 Å de section. Lauffer a considéré une telle suspension comme monodispersée et a mesuré la viscosité, la diffusion de translation et la vitesse de sédimentation de ces particules. Il trouve $\Delta = 5,3.10^{-8}$ c.g.s., alors que la valeur de Δ calculé en prenant pour allongement la valeur $p = 18$ mesuré au microscope électronique, et en assimilant la particule à un cylindre de révolution, est de $\Delta = 4,98.10^{-8}$ c.g.s. Compte tenu des erreurs dans les mesures de microscopie électronique et de diffusion, l'accord est très bon. En utilisant les valeurs mesurées de s et de Δ, la masse moléculaire des particules est de M =

31,6.10^6, alors que la valeur que l'on calcule à partir des dimensions, en supposant toujours la forme cylindrique, et en utilisant la densité mesurée en pycnomètre, est de M = 39,4.10^6. L'accord est moins bon, mais il est compatible avec les erreurs expérimentales toujours sensibles pour ce genre de mesures. Il demeure toutefois une certaine indétermination quant au choix du volume de la particule ; en effet, suivant que l'on choisit pour volume de la particule celui de l'ellipsoïde de révolution, forme pour laquelle a été calculé de $t(p)$ de PERRIN, ou bien le volume du parallélépipède de mêmes dimensions, Δ calculé passe de 4,6 à 5,7.10^{-8} et M de 26,2 à 50.10. La forme cylindrique choisie est probablement la forme réelle, mais les images électroniques des particules de V.M.T. ne permettent pas de l'affirmer.

Il n'a pas été fait, à notre connaissance, de mesures de diffusion pour des particules rigides de dimensions inférieures à celles du V.M.T. Nous citerons cependant les mesures de COHEN et de DE BRUINS [42] qui ont opéré dans le domaine des dimensions moléculaires en étudiant la diffusion du tétrachloréthane dans le tétrabrométhane, en faisant varier la température d'expérience de 0 à 50°. Ils ont observé ainsi une variation de Δ d'environ 3 %. Cette variation leur semblant beaucoup plus grande que leurs erreurs d'expérience, ils en ont conclu à la non-validité de la loi de STOKES dans ce domaine, ce qui ne serait pas pour surprendre étant donné que les dimensions du solvant et celles des molécules diffusantes sont les mêmes ; cependant, on ne peut manquer d'être frappé par la très bonne concordance entre le rayon du tétrachloréthane (supposé sphérique) tel qu'il ressort de la valeur expérimentale de Δ : r = 2,15-2,21 Å et le rayon calculé d'après les mesures aux rayons X, r = 2, 26 Å.

Il existe enfin différentes mesures [43] qui semblent montrer que la loi de STOKES est généralement vérifiée pour le mouvement des ions dans leur solvant, nous n'en dirons rien, étant donné l'incertitude de ces mesures.

En ce qui concerne la viscosité, les tentatives de vérifications expérimentales ont été nombreuses, ce qui s'explique probablement, pour une part, par la facilité relative des mesures. Le tableau suivant résume les expériences faites sur les particules sphériques ; dans ce tableau, K représente la valeur trouvée de $\frac{\eta_{sp}}{c_m}$ qui devrait être de 2,5 si les expériences vérifiaient la théorie d'EINSTEIN.

On remarque, dans ce tableau, que les expériences sur les sphères de verre ont donné K = 2,5 avec une bonne précision [51], c'est-à-partir de r = 0,3 µ que le désaccord avec la loi d'EINSTEIN commence. Les expériences de DUCLAUX et SACHS sur le carborandum ont été reprises par Mme DOBRY qui a montré nettement la présence de l'effet électrovisqueux ; en effet, l'addition de KCl au sol, en augmentant la conductibilité du solvant, a ramené K de 20 à 5.

Les sols de soufre et d'or colloïdal utilisés par S ODÉN et D. SACHS ne vérifient pas non plus la loi d'EINSTEIN bien que la forme des particules, qui n'avait pas pu être étudiée à cette époque, soit assez bien sphérique comme l'ont montré certaines études physiques [71] ou les examens au microscope électronique qui ont eu lieu depuis [70].

Pour être complet, il faudrait ajouter à ce tableau un certain nombre de mesures sur des substances organiques, mais il s'agit soit du saccharose [52] dont les solutions présentent un effet thermique et dont

Modèle	Rayon	K	Auteurs	Année
Sphères de verre, spores	série de sols de 85 à 2,5 µ	2,5 ± 0,2	F. EIRICH, M. BUNZL, M. MARGARETHA [44]	1936
Sphères de verre	un sol de 65 µ	2,5 ± 0,1	V. VAND [45]	1948
Gomme gutte et mastic	4 µ à 0,3 µ	2,9 ± 0,1	M. BANCELIN [46]	1911
Carborundum	0,15 µ	19,2 ± 1,5	J. DUCLAUX et D. SACHA [47]	1931
Carborundum	0,15 µ	de 20 à 5 ± 0,5	A. DOBRY [48]	1951
Soufre	de 0,1 à 0,001 µ	de 3 à 5	S. ODÉN [49]	1912
Or colloïdal	0,01 µ	35 ± 4	D. SACHS [50]	1932

la forme est mal déterminée, soit de substances diverses dont on ignore la forme et les dimensions ([53]), ou bien sur lesquelles il faut faire quelques réserves quant à la porosité et à la rigidité des modèles choisis ([54], [55]).

La viscosité des particules allongées a été étudié avec le virus de la mosaïque du tabac par LAUFFER ([38]) qui a montré que pour un échantillon d'allongement $p = 18$ d'après les mesures au microscope électronique, $\Lambda(p)$ mesuré par viscosité est de 28,1, ce qui donne avec la formule de SIMHA-KUHN $p = 16,5$. OSTER, DOTY et ZIMM ([56]) ont confirmé ce résultat et ont montré que l'accord était encore meilleur si l'on tenait compte de la polydispersité.

En conclusion, nous voyons que dans le domaine de la diffusion brownienne de translation, les lois sont vérifiées par les expériences de J. PERRIN et que les expériences de LAUFFER semblent également en accord avec les théories, bien qu'elles n'aient pas été répétées et que le choix de la forme de la particule laisse planer un doute sur la concordance des valeurs numériques. Au-dessous de ces dimensions, il apparaîtrait très désirable d'obtenir de nouveaux résultats expérimentaux dans ce domaine. Dans le cas de la diffusion de rotation, nous ne disposons que des expériences de PERRIN et en particulier aucun expérimentateur n'a utilisé la biréfringence d'écoulement pour les mesures de D. Enfin, dans le domaine de la viscosité, nous avons vu que la loi d'EINSTEIN n'a jamais été vérifiée pour les particules de diamètre inférieur à 3.000 Å(*). En ce qui concerne la viscosité des particules allongées, il n'existe que les expériences de LAUFFER et d'OSTER qui semblent indiquer que la loi de SIMHA représente bien les phénomènes observés.

(*) Ce qui pourrait bien être dû à l'importance que prend l'effet électro-visqueux pour des particules de petites dimensions.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DIMENSIONS DES MACROMOLÉCULES RIGIDES. COMPARAISON DES RÉSULTATS DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET DES LOIS HYDRODYNAMIQUES

II. - Méthodes expérimentales utilisées dans notre étude

par J. B. DONNET (*)

(Laboratoire de Chimie Physique, Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse) (*)

Manuscrit reçu le 20-3-53

Dans ce chapitre, nous décrirons les méthodes que nous avons utilisées et les montages que nous avons réalisés au cours du présent travail.

I. — Le microscope électronique

Nous avons utilisé surtout le microscope électronique Siemens de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg ; certaines substances ont toutefois été étudiées avec d'autres microscopes électroniques et nous le préciserons le cas échéant.

Comme nous l'avons dit plus haut, le microscope électronique nous sert pour les mesures des dimensions des particules ; la connaissance exacte du grossissement auquel sont faites nos observations nous est donc nécessaire et nous avons étalonné le microscope de Strasbourg au début de nos expériences en répétant cet étalonnage pour chacune des substances étudiées.

Nous avions le choix pour faire l'étalonnage entre diverses techniques plus ou moins précises ([57]) ; nous avons choisi, pour des raisons de commodité, la technique de Borries et Ruska ([58]) qui, bien que laborieuse, est d'un emploi commode et permet d'apprécier exactement l'erreur commise. Dans cette méthode, on mesure la dimension d'un objet assez gros pour être vu au microscope ordinaire, dans notre cas, le trou de la pièce porte-objet dont le diamètre est de l'ordre de 0,07 mm, le diamètre apparent de cet objet est ensuite mesuré avec une lunette au niveau de l'image intermédiaire du microscope électronique, sur un écran fluorescent gradué en mm. On peut apprécier le 1/3 de mm environ, le diamètre apparent étant de 7 à 8 mm. Le rapport des deux diamètres mesurés donne le grossissement A_1 du premier étage. Pour mesurer le grossissement A_2 du deuxième étage, on mesure d'abord, au microscope ordinaire, le diamètre du diaphragme placé au niveau de l'image intermédiaire, puis le diamètre apparent de son contour sur l'image finale. Le grossissement du microscope électronique est alors égal à $A_1 \times A_2$.

Par cette méthode, l'erreur sur le grossissement mesuré est de 6 à 7 %. Dans nos mesures, nous avons utilisé les grossissements 14.000 et 20.000, les photographies étant ensuite agrandies de deux à cinq fois suivant les cas. Nos résultats de mesure du grandissement de l'appareil ont été confirmés par les mesures de Mlle J. Boissier sur le même appareil, ainsi que par la concordance entre les dimensions que nous avons mesurées pour nos échantillons de virus de la mosaïque du tabac et le noir de carbone, et les dimensions de ces échantillons mesurées dans d'autres laboratoires.

La préparation des échantillons a été faite, sauf spécification contraire, par la méthode classique ([59]) qui consiste à déposer une goutte de solution sur le porte-objet et à dessécher la préparation sous vide ; nous avons utilisé comme film support des membranes de collodion.

Afin d'augmenter le contraste de certaines préparations, nous avons été amené à les métalliser par la technique de l'ombrage, imaginée par Muller ([60]). Le principe consiste à déposer sous un angle de 15 à 30°, une couche de quelques Å d'un métal lourd opaque aux électrons, ce dépôt se faisant sous vide ; la figure 4 schématise le principe du montage employé, classique, que nous ne décrirons pas. On trouvera plus loin de nombreuses images électroniques de préparations ainsi traitées.

La mesure des dimensions des particules est faite sur les clichés agrandis, avec une règle transparente graduée, on classe ensuite les particules en fonction

---

(*) La bibliographie paraîtra avec la Ve partie de ce travail.

(*) Ce travail a été exécuté au Centre d'Etudes de Physique Macromoléculaire de Strasbourg.

de leur longueur ou de leur diamètre pour établir la courbe de distribution des dimensions des particules de l'échantillon étudié, dont l'allure est donnée

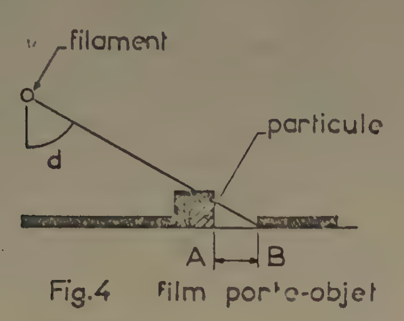


Fig. 4 film porte-objet

par la figure 14. Nous avons compté de 200 à 500 particules par échantillon ; l'erreur étant proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du nombre de particules comptées ([61]) cette erreur ne dépassait jamais 6 à 8 % dans nos mesures.

II. — Diffusion de translation

La mesure du coefficient de diffusion de translation Δ peut être faite soit à partir de la détermination directe du carré moyen $\bar{x}^2$ en pointant les déplacements d'une particule, soit par la mesure des variations de concentration dues à la diffusion de la solution en fonction du temps et de l'espace ($c = f(c_0, x, t)$), dans une cuve où les concentrations initiales sont connues.

Nous avons procédé de la deuxième manière, et parmi toutes les techniques proposées ([62], [63], [64]) pour suivre l'évolution des concentrations dans la cuve, nous avons choisi, nos solutions étant colorées, une méthode basée sur l'absorption de la lumière par le sol ([65]).

On vérifie d'abord que la loi de Beer qui doit, en principe, être valable pour les solutions sans interactions ([69]), est bien vérifiée dans le domaine de concentration où portent les mesures, on doit avoir :

$$I = I_0 . e^{-k.c}$$

I_0 étant l'intensité lumineuse transmise par le solvant pur, I l'intensité transmise par la solution et k une fonction de l'épaisseur traversée, de l'indice d'extinction et de la longueur d'onde.

On étudie ensuite, à des intervalles de temps donnés, la répartition des intensités lumineuses tout au long d'une cuve à diffusion convenablement éclairée ; des valeurs de I/I_0 ainsi mesurées, on passe facilement aux concentrations. Plutôt que le dépouillement photométrique des clichés obtenus en photographiant la cuve, nous avons préféré mesurer directement la valeur de l'intensité transmise avec une cellule photo-électrique à multiplicateur d'électrons.

Montage expérimental.

Avant de décrire le montage que nous avons réalisé, nous voudrions insister sur les précautions à prendre pour réaliser une mesure convenable de Δ ; tout d'abord, il faut réaliser dans la cellule de mesure une superposition solution-solvant qui ne s'accompagne aux environs de la surface de séparation, d'aucune zone de mélange. C'est là tout le problème des cuves à diffusion. Il faut ensuite proscrire toute vibration ou agitation de quelque nature qui pourrait se communiquer à la cellule d'expérience et aurait pour effet d'accélérer le processus de diffusion. Enfin, la cellule ne doit être le siège d'aucun gradient de température susceptible d'établir des courants de convection dans la solution, qui accéléreraient, eux aussi, la diffusion. Les perturbations sont d'autant plus redoutables que la concentration initiale de la solution que l'on fait diffuser est plus petite et que la différence de densité entre solution et solvant est plus faible.

Etant donné la sensibilité du dispositif optique employé, nous avons pu faire nos mesures de Δ à des concentrations initiales très basses, de l'ordre de 10^{-5} gr./cm³ et à ces concentrations, les cuves de Claesson ([66]) et de Coulson, Cox, Ogston et Philpot ([67]) ne nous ont pas donné entière satisfaction ; étant donné, d'autre part, la nécessité de construire notre cellule d'expérience entièrement en verre pour mener à bien les mesures sur le sol de V^2O^5, nous avons utilisé une cuve du type Polson ([68])

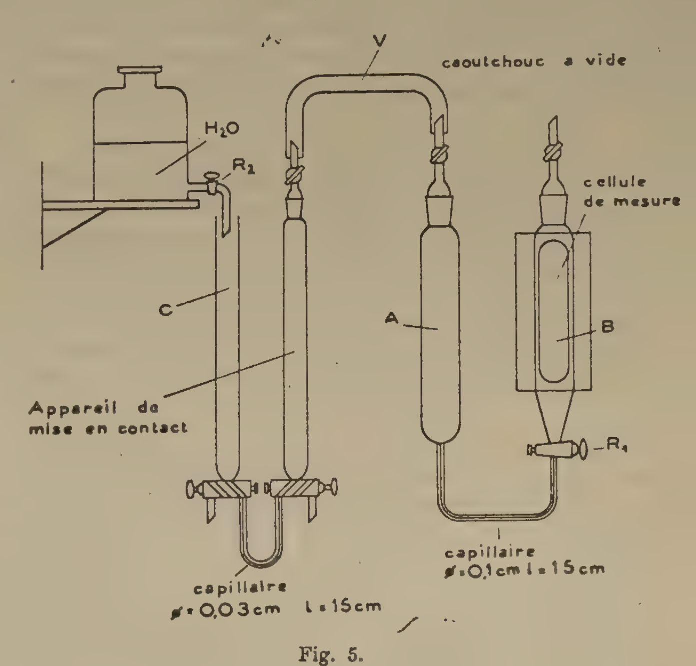


Fig. 5.

que nous avons modifiée et à laquelle nous avons adapté un dispositif de mise en contact particulièrement ménagée.

La figure 5 montre le schéma de la cuve de diffusion et du dispositif de mise en contact. Avant la mise en contact, on remplit le compartiment A de la cuve à diffusion ainsi que le capillaire de 0,1 cm qui relie les deux compartiments et l'on ferme le robinet R_1, on remplit ensuite, au même niveau, le compartiment B avec le solvant, le niveau de remplissage des deux compartiments correspondant à peu près au milieu de la cuve de mesure. Après remplissage, la mise en contact est faite de la manière suivante : on ouvre le robinet R_1, et l'on fait couler goutte à goutte de l'eau par le robinet R_2, l'appareil O étant en communication étanche avec A par l'intermédiaire d'un caoutchouc à vide V. L'eau écoulée traverse lentement le capillaire de 0,03 cm, jouant ainsi le rôle de piston et amenant la solution à monter dans la cellule de mesure à une vitesse que l'on peut régler avec beaucoup de souplesse en réglant le débit de R_2. La partie évasée de la cuve de diffusion est établie de telle sorte que la surface de contact s'élargisse au cours de la montée jusqu'à atteindre la section de la cellule de mesure proprement dite qui est limitée par deux glaces à faces parallèles.

La mise en contact dure de 45 à 60 minutes et l'erreur que cela entraîne sur le temps initial de début de la diffusion, peut être corrigée graphiquement comme nous l'indiquons plus loin. Notons enfin que la mise en contact est faite avec des liquides rigoureusement à la même température, et qui ont séjourné déjà 48 heures dans la chambre abritant l'appareil de diffusion.

Afin d'assurer l'isolement, tant mécanique que thermique, de l'appareil, nous l'avons placé dans une cave bétonnée située à 3 mètres sous le niveau du sol. Cette cave ne communiquait avec le milieu extérieur que par l'intermédiaire d'un escalier d'accès, au bout duquel nous avons aménagé un sas à double porte, et d'une ouverture de secours qui a été complètement obturée avec de la laine de verre à l'exception d'une cheminée d'aération de 10 cm de diamètre qui demeurait fermée pendant la durée d'une mesure.

La cave a été thermostatée de telle manière que les variations extrêmes de température ne dépassaient pas 0°5 pendant toute la durée d'une diffusion. La cuve de diffusion était elle-même placée dans une enceinte à double paroi d'environ 50 cm de côté comportant deux fenêtres transparentes pour le passage du faisceau lumineux et une petite porte d'accès de la cellule. Cette enceinte avait pour but d'éviter les courants de convection de toute nature, et par exemple ceux que la présence de l'opérateur, à petite distance de la cuve peut y créer, comme cela nous a été donné de le voir très clairement lors de l'étude du sol de noir de carbone.

La cuve est supportée par un châssis métallique scellé dans le mur et comportant des joints de caoutchouc comprimé afin d'obsorber les vibrations éventuellement transmises par le mur.

La mesure de l'absorption de la lumière transmise en chaque point de la cuve est faite à l'aide d'un montage optique schématisé par la figure 6. On interpose sur le parcours du faisceau de lumière une cuve à face parallèle de 1 cm d'épaisseur, remplie d'une solution de SO_4CU à 57 gr. par litre, afin d'absorber les infrarouges du rayonnement émis par la source qui échaufferaient la solution en expé-

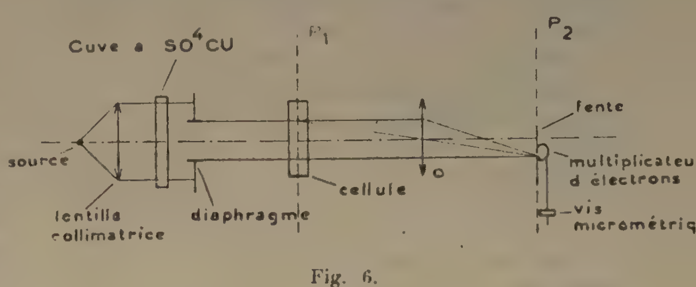


Fig. 6.

rience. Cet échauffement s'est montré particulièrement difficile à combattre avec les solutions de noir de carbone.

L'alimentation de la source doit être très stable afin d'assurer une intensité I_0 constante, nous avons utilisé un arc au mercure H.P. 300 alimenté en ⌒ stabilisé pour les mesures sur le sol de V^2O^5 et une lampe à filament rectiligne de 3,6 watts alimentée avec une batterie pour les mesures sur le sol de carbone.

L'objectif photographique O donné du plan P_1 situé dans la cellule une image réelle en P_2, cette image de la cellule est faite au grandissement I, le grandissement exact étant soigneusement déterminé à l'aide d'une petite échelle de trente traits au centimètre, dont l'équidistance des traits mesurée au comparateur, est connue avec précision ; il suffit, l'échelle étant placée en P_1, de mesurer l'équidistance des traits sur l'image en P_2 pour connaître le grandissement.

Dans le plan P_2, se trouve une cellule photoélectrique à multiplicateur d'électrons R.C.A. I.P. 28 (ou I.P. 21 ou 931 A) placée derrière une fente de 0,1 mm ; l'ensemble fente-cellule photo-électrique est monté sur une vis micrométrique permettant de balayer le champ de l'image de la cuve, le long d'un axe vertical point par point, la position de la vis peut être repérée au 1/100e de mm près. Le multiplicateur d'électrons est alimenté avec une tension

de 1.000 volts continus obtenus avec une batterie de piles sèches. L'intensité lumineuse reçue par la cellule derrière la fente est extrêmement faible, le courant débité maximum ne dépassant pas 10^{-7} amp. Ce courant est lu sur un galvanomètre qui permet donc la lecture directe de l'intensité lumineuse transmise en chaque point de la cuve, la courbe de réponse du multiplicateur étant en effet rigoureusement linéaire pour de telles intensités lumineuses.

Mesure de Δ, dépouillement des mesures.

La détermination de la fonction $I/I_0 = f(c_m)$ est faite dans la cuve à diffusion elle-même, avec le montage que nous venons de décrire, la cuve de diffusion étant remplie successivement avec une série de dilutions de la solution étudiée.

Avant de passer aux mesures de diffusion, il faut déterminer la valeur de $I_0 = g(z)$, qui, par suite des imperfections de la cuve, n'est pas rigoureusement constante ; on corrigera les résultats de la mesure de $I/I_0 = f(z)$ à l'aide de la courbe $I_0 = g(z)$.

La mesure de $I/I_0 = f(z)$ elle-même, que l'on effectue en cours de diffusion, se fait de 1/2 mm en 1/2 mm et dure de trois à quatre minutes, ce qui est négligeable étant donné la lenteur de la diffusion. On passe facilement aux courbes $c_m = f(z)$, comme nous l'avons vu ; l'allure de ces courbes est donnée par la figure 18 que l'on trouvera plus loin.

Pour calculer Δ, on calcule la pente de la tangente au point d'inflexion : dc/dx et l'on ne commet pas d'erreur appréciable en utilisant pour cela la partie quasi-rectiligne de la courbe au voisinage de son point d'inflexion, le calcul de Δ se fait alors par l'équation (21) :

$$\frac{dc_m}{dx} = \frac{(c_m)_0}{2\sqrt{\pi \Delta t}}$$

Δ étant calculé pour plusieurs temps d'une même diffusion, on fait le graphique de $\Delta.t = f(t)$. Si le temps initial choisi ne différait pas du temps initial réel, on obtiendrait une droite de pente Δ, passant par l'origine. Sinon, l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses donne la correction de temps qu'il faut appliquer et permet le calcul de Δ en éliminant l'erreur sur le temps initial, erreur qui est amenée par une mise en contact non instantanée, ou un léger mélange lors de la mise en contact.

L'erreur sur Δ, avec le montage que nous venons de décrire, est fortement influencée par la stabilité de la source lumineuse, et par la stabilité de l'alimentation du multiplicateur d'électrons. Dans les conditions normales, elle est de l'ordre de 4 %. Nous verrons cependant que dans le cas des mesures de Δ du sol de noir de carbone, nous n'avons pu atteindre une telle précision.

III. — Biréfringence d'écoulement

Nous avons réalisé, pour nos mesures, un montage du type de celui de Sadron [72] qui présente de nombreux avantages sur les différents montages qui ont été proposés [73]. La figure 7 schématise le principe de l'ensemble : un faisceau de lumière polarisée rectilignement par le polarisateur P traverse, parallèlement aux génératrices des cylindres, l'entrefer d'une cuve verticale à cylindres coaxiaux, terminée par deux fenêtres transparentes B_1 et B_2. La solution étudiée est contenue dans l'intervalle des deux cylindres, entre lesquels on peut mettre le liquide en écoulement grâce à la rotation du cylindre intérieur mobile (rotor) qui est entraîné par le moteur M ; le faisceau émergent est reçu par un analyseur A qui est surmonté d'une lunette ; on peut adjoindre à l'ensemble une lame demi-onde et une lame quart-d'onde pour obtenir un analyseur à pénombre. Ce montage ayant été décrit déjà dans les travaux cités plus haut, nous nous contenterons d'une description sommaire du montage que nous avons réalisé.

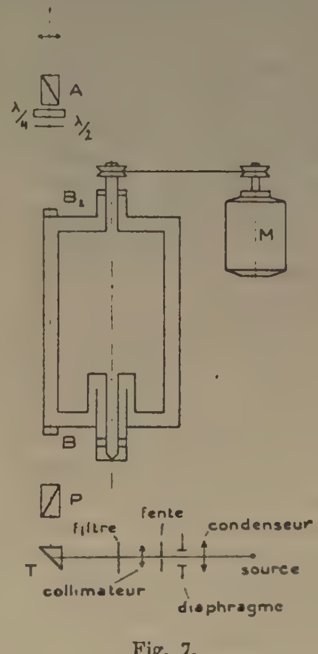


Fig. 7.

Collimateur. — Le pinceau de lumière utilisé doit traverser l'entrefer, sur une longueur de 10 cm, sans se réfléchir sur les parois distantes de 10/10e de mm, car les réflexions sont des causes d'erreur systématiques considérables ; il est donc nécessaire d'avoir un pinceau extrêmement délié. On y parvient avec un montage simple constitué par une lampe à vapeur de mercure S.P. 500, dont le faisceau diaphragmé est amené par un condenseur sur une fente très fine (quelques 1/10e de mm) fabriquée avec des lames de rasoir et limitée convenablement en largeur. Un objectif de microscope de 2 cm de focale sert de collimateur, et est réglé de manière à donner un faisceau légèrement convergent. Tout l'ensemble est monté sur banc d'optique fixe et réglé une fois pour toutes, un prisme à réflexion totale à trois degrés de liberté permettant d'orienter à volonté le faisceau. Signalons que nous avons essayé le montage de Björnsthal [74] sans y trouver grand avantage.

Cuve de mesure. — La cuve utilisée est du type décrit par SIGNER [75] et par SADRON [76] ; nous n'en reprendrons pas la description. Deux cuves de ce type ont été utilisées dans nos mesures, l'une en acier inoxydable Uranus 50, l'autre en igamid B (nylon) qui a été entièrement réalisée à l'atelier de l'Institut de Physique par M. RIBEYRE. Les dimensions des pièces sont : 4,90 cm pour le rotor, 5,10 cm pour le stator, soit un intervalle de 0,10 cm entre stator et rotor, 10,10 cm pour les génératrices du stator et 10,00 cm pour celles du rotor, c'est-à-dire un intervalle de 0,05 cm entre les vases de ces deux cylindres.

Entraînement. — L'entraînement du rotor est réalisé par un moteur universel à réducteur, un rhéostat permettant une variation continue de la vitesse. La transmission est assurée par une courroie non flexible (corde de chanvre). Les vitesses sont mesurées avec un tachymètre jusqu'à 30 tours/minute, au-dessous de cette vitesse, la mesure est faite directement au chronomètre.

Montage d'ensemble. — Il est schématisé par la figure 8. La cuve est fixée sur un plateau en acier rectifié R, mobile autour des axes O_1 et O_2 ; la fixation de la cuve au plateau étant faite par l'intermédiaire d'une vis L vissée dans l'embase du couvercle inférieur de la cuve, l'embase ayant une assise plane et un méplat latéral rectifiés assurant sa fixation sans jeu et de manière reproductible dans son logement. L'analyseur A et son limbe gradué L_g sont montés sur le même support, et l'on peut rendre solidaires analyseur et polariseur dans leur rotation autour de l'axe p_2 ; de plus, l'ensemble est mobile autour de l'axe p_1. Le réglage de l'ensemble est beaucoup facilité par la rigidité et la stabilité que nous avons données au montage.

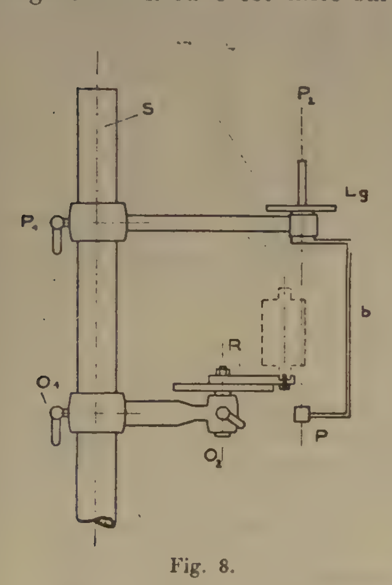


Fig. 8.

Mesures. — Les lignes neutres de la lame liquide en écoulement sont déterminées par la méthode classique des nicols croisés, décrite par SADRON [72], la mesure de Δn par la méthode de l'analyseur à pénombre. Si φ est la rotation apparente du plan de polarisation que l'on mesure par cette méthode, on sait que l'on a entre Δn et la longueur l du chemin parcouru dans la cuve, la relation : $\Delta n = \dfrac{\lambda\varphi}{\pi l}$ nos mesures ayant été faites avec la raie verte du mercure, et φ étant exprimé en degrés nous aurons donc dans notre cas :

$$\Delta n = 6{,}08 \cdot 10^{-8}\, \varphi$$

Précision des mesures. — Il faut d'abord prendre garde à l'apparition du régime turbulent [76], avec les dimensions de notre cuve de mesure et pour les solutions aqueuses très diluées, le régime turbulent se substitue au régime laminaire à partir de 115 tours/minute. Il est cependant possible de prolonger les mesures au-delà de cette limite sans remarquer autre chose qu'une précision un peu plus faible des pointés. Il arrive cependant parfois, d'une manière assez capricieuse, que la courbe $\chi = f(G)$ présente un point singulier aux environs de 120 tours/minute ; le calcul de D n'utilisant que la région des faibles gradients, cette anomalie n'est pas très gênante. Si les mesures sont prolongées assez longtemps, l'échauffement de la solution peut amener une courbure des rayons lumineux susceptible d'amener des réflexions sur les parois de la cuve. Cet inconvénient étant surtout sensible aux gradients élevés, nous n'en avons guère souffert. Enfin, il faut prendre garde à la biréfringence des glaces, dont il faut vérifier l'absence avant chaque mesure ; nos collages des glaces ont été effectués, avec avantage, par la Fisher Sealit.

La précision des mesures elles-mêmes est liée au Δn de la solution ; avec notre montage, les pointés sont possibles à 1° près ; jusqu'à $\Delta n = 2.10^{-8}$. La fatigue entraînée par les mesures augmente beaucoup la dispersion des pointés et nous avons cherché à remplacer l'œil par un multiplicateur d'électrons monté à la place de la lunette, le courant de sortie étant lu sur un galvanomètre. La mesure de position des lignes neutres se fait alors en déterminant les minima et maxima de la courbe donnant l'intensité en fonction de l'angle de visée (méthode de la sinusoïde), Δn pouvant être également tiré de cette courbe. Il est apparu que le montage était nettement moins sensible que l'œil, et ne permettait pas de descendre au-dessous de $\Delta n = 6.10^{-8}$.

La précision des mesures étant fonction du Δn elle sera donc minimum dans la région des petits gradients, c'est-à-dire précisément dans la partie de la courbe utilisée pour le calcul de D, d'autre part, une partie importante de l'erreur provient du tracé de la tangente à l'origine de la courbe $\chi = f(G)$. L'examen des valeurs extrêmes que l'on peut ainsi trouver pour D à partir d'une même courbe, montre

que l'erreur sur D est de l'ordre de 20 %. L'erreur sur Δn ne dépasse pas 5 %. La précision dans la détermination de D pourrait peut-être être améliorée en cherchant la courbe théorique $\chi = f(g)$ superposable à la courbe expérimentale, c'est-à-dire en utilisant les courbes théoriques calculées par SCHÉRAGA et EDSALL [131] à partir de la théorie de PETERLIN et STUART ; ces courbes n'étant valables toutefois que pour les milieux monodispersés ne sont guère utilisables dans notre cas.

IV. — LA VISCOSITÉ

Nous avons utilisé, pour nos mesures, un viscosimètre capillaire du type décrit par MEYER et VAN DER WYCK [77], et qui a été réalisé par G. VALLET [78] ; nous n'en donnerons qu'une description sommaire [80]. Le montage employé est schématisé par la figure 9 ; la pression utilisée pour amener la solution étudiée à s'écouler à travers le capillaire du viscosimètre U est obtenue à l'aide d'un dispositif à écoulement d'eau constitué par deux petits récipients r_1 et r_2

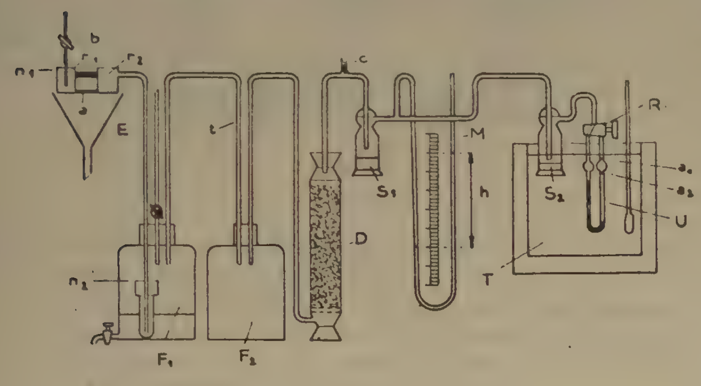


Fig. 9.

qui communiquent en a l'eau étant amenée, par une conduite dont le débit est réglé par le robinet b. Ces deux récipients sont reliés au flacon F_1, d'une capacité de 10 litres, par le tube t, et la pression appliquée au viscosimètre U est déterminée par la différence de niveau entre n_1 et n_2 ; on fera varier cette pression en déplaçant l'ensemble hydrostatique : b, r_1, r_2 et l'entonnoir E d'évacuation de l'eau écoulée, le long d'un statif vertical.

Un deuxième flacon F_2, d'une capacité de 10 litres également, est en circuit et le volume d'air qu'il contient joue le rôle de volant et amortit les petites variations éventuelles de pression, une fuite capillaire c joue également le même rôle. La pression est lue, en cm d'eau, sur le manomètre à eau M, avec un cathétomètre, et une fois établie, cette pression conserve sa valeur à 1/100e de mm près pendant environ 10 heures, sauf variations importantes de la pression et de la température de la pièce où est situé l'appareil. Deux saturateurs S_1 et S_2 sont également en circuit, ils ont pour but de permettre de travailler en atmosphère saturée de la vapeur du solvant, ce qui est très utile lorsqu'on opère avec des solvants volatils, ou bien pour des études à température élevée.

Le viscosimètre U est du type UBBELOHDE [79], celui que nous avons utilisé dans nos mesures comportait un capillaire de 3/10e de mm, long de 12 cm, dont la constance du diamètre intérieur avait été vérifiée au microscope. Comme on le voit sur le schéma, un robinet à deux voies permet d'appliquer la pression de part et d'autre du viscosimètre. Le thermostat dans lequel est placé U est un thermostat à huile, qui était réglé à mieux que 1/10e de degré centigrade près.

Marche des expériences. — Le dispositif hydrostatique étant réglé à la pression convenable et l'équilibre thermostatique étant atteint dans le tube capillaire U, on lui applique la pression et le temps d'écoulement du liquide entre les deux repères o_1 et o_2 est alors pointé au chronomètre, ce pointé étant fait dans les deux sens de l'écoulement. Les temps ainsi mesurés diffèrent seulement de quelques dixièmes de seconde, et l'on prend la moyenne entre ces deux lectures qui sont recommencées plusieurs fois.

Précision des expériences. — Comme nous l'avons vu plus haut, c'est la quantité $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ que nous cherchons à déterminer. L'erreur sur η_r est faible, en effet, les temps d'écoulement que nous avons utilisés étant compris entre 200″ et 400″, il n'y a pas lieu de tenir compte des corrections d'HAGENBACH, ni des corrections hydrostatiques ; η_r étant égal au rapport des temps d'écoulement de la solution et du solvant, et l'erreur sur les pointés étant de l'ordre de 2/10e de seconde, l'erreur sur η_r sera de l'ordre de 0,1 %.

Par contre, l'erreur sur η_{sp} sera considérablement augmenté par la suppression du premier chiffre significatif de η_r qui, dans nos mesures, est généralement compris entre 1,05 et 1,01.

Le tableau ci-dessous donne la grandeur de l'erreur relative sur η_{sp} pour l'intervalle dans lequel ont été faites nos mesures.

η_{sp}	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
$\frac{\Delta\eta_{sp}}{\eta_{sp}}$	10 %	5 %	3,3 %	2,5 %	2,0 %

V. — LA SÉDIMENTATION

Nous avons utilisé pour nos mesures une ultracentrifugeuse à air [81] réalisée par la Phywe de

Göttingen, que nous décrirons succinctement, cet appareil ayant été décrit ailleurs [82].

La figure 10 donne le schéma de l'appareil, le rotor R est lié à la turbine T par une corde à piano de 2,8 mm de diamètre fixée par une pièce à centrage automatique *p*. La corde à piano est guidée dans sa

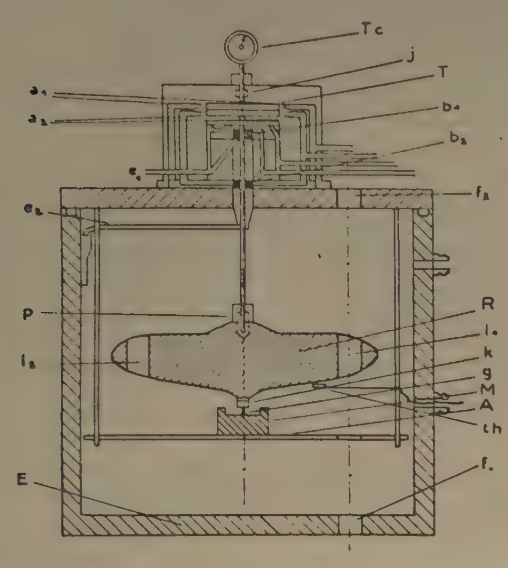


Fig. 10.

rotation par deux paliers en bronze b_1 et b_2 qui sont graissés avec de l'huile fluide, amenée par la conduite C_1 et des pattes d'araignée, sous une pression de 0,5-1 kg/cm² ; cette huile est évacuée en e_1 et e_2. Un tachymètre Tc relié par joint souple à la corde à piano mesure la vitesse de rotation.

La turbine T porte deux rangées d'aubes disposées en sens inverse face aux ajustages a_1 et a_2 par lesquels arrive l'air comprimé, moteur pour la rangée supérieure d'aubes, frein pour l'autre rangée. Sous la turbine arrive également de l'air comprimé qui sert de matelas à la turbine en rotation. Un petit roulement à billes *k* placé à la partie inférieure du rotor sert de logement à la tige *g* solidaire de la masse d'équilibrage M mobile sur le plateau A. Cet ensemble amortit les vibrations du rotor et joue un rôle important. Les logements l_1 et l_2 pratiqués dans le rotor sont ceux des cellules, de mesure et d'équilibrage. Deux glaces de quartz limitent la cellule de mesure dont nous avons fait construire un modèle en igamid B (nylon) analogue, dans son principe, à celle décrite par BERGOLD [83].

L'enceinte est étanche et permet de travailler sous pression réduite d'hydrogène (10 mm de Hg) afin d'éviter l'échauffement du rotor dans sa rotation ; un thermocouple *th* placé à faible distance du rotor permet d'en mesurer la température. Enfin, les fenêtres transparentes f_1 et f_2 pratiquées dans l'enceinte permettent le passage des rayons lumineux.

Dispositif optique. — Il est schématisé par la figure 11 ; ce montage a pour but de mettre à profit la forte absorption lumineuse des sols étudiés. Le

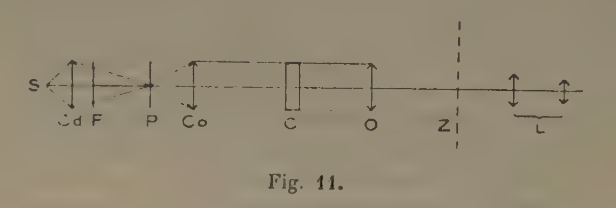


Fig. 11.

condensateur C*d* donne une image de la source S (H.P. 300) sur le point source P placé au foyer du collimateur C*o*. Un objectif O donne en Z une image réelle de la cellule de mesure O, et le cathétomètre L au point sur l'image de la cellule, permet de suivre le déplacement du gradient qui, dans le cas de nos mesures sur le sol de V^2O^5, est très net et ne s'étale que très lentement sous l'influence de la diffusion. Les pointés sont faits au 1/100ᵉ de mm près. Cette méthode originale ne serait évidemment pas utilisable pour des particules plus petites ou pour des solutions très polydispersées.

Dépouillement et précision des mesures. — Le calcul de la constante de sédimentation se fait à partir de la formule (19') que l'on peut écrire de la manière suivante, suffisamment approchée pour la pratique :

$$s = \frac{2(x_1 - x_0)}{(x_1 + x_0).\omega^2 t}$$

x_0 étant la distance du sommet de la cellule à l'axe de rotation, x_1 la distance du maximum du gradient de concentration, au temps *t*, de l'axe de rotation ; $\omega = 2.\pi.T$, ω est la vitesse angulaire (T = nombre de tours par seconde).

On connaît toutefois assez mal le temps *t*, étant donné qu'il a fallu une certaine période d'accélération pour arriver à la vitesse de régime ω. BERGOLD et HENGSTENBERG [84] ont préconisé l'emploi d'une méthode graphique qui permet de tourner cette difficulté. On porte en ordonnée les valeurs de $\frac{2(x_n - x_0)}{x_n + x_0}$ calculées à partir d'une origine arbitraire pour différents temps de mesure, les temps de mesure étant portés en abscisse, on obtient une droite de pente *s*.

L'erreur sur la mesure de *s* est due surtout à la difficulté de maintenir ω rigoureusement constant pendant toute la durée d'une mesure. Dans nos mesures, l'erreur sur *s* est de l'ordre de 5 %.

DÉGRADATION DES POLYMÈRES PAR LES RAYONS γ ET LES NEUTRONS

par L. A. WALL (*) et M. MAGAT.

(Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Paris.)

Manuscrit reçu le 25-3-53.

SOMMAIRE

La dégradation de polymère solide par irradiation dans la pile et la dégradation de polymères en solution irradiés par les rayons γ ont été étudiées à l'aide de la méthode viscosimétrique. On a trouvé, dans le premier cas, qu'en variant la structure des polymères on pouvait obtenir soit une augmentation, soit une diminution de poids moléculaire. On a montré aussi que, selon le type du polymère, la viscosité intrinsèque mesurée peut être modifiée en effectuant la dissolution dans des solvants contenant des inhibiteurs. Nous considérons ceci comme une preuve de l'existence dans le polymère solide, après irradiation, de radicaux libres immobilisés.

On a trouvé que la présence d'oxygène était nécessaire à la dégradation quand les solutions de hauts polymères sont irradiées par des rayons γ. Dans ce cas, on observe un « post-effet » qui peut être éliminé par l'addition d'un inhibiteur pendant la période d'irradiation.

Introduction.

Pendant les cinq dernières années, un nombre considérable de travaux a été publiés sur la polymérisation induite par les neutrons et les rayons γ ([1]). D'un autre côté, depuis de nombreuses années, un nombre important de recherches a été effectué sur la décomposition de polymères par la chaleur, par la lumière et par action chimique ([2]). Le présent travail porte sur la dégradation de polymères par neutrons et rayons γ.

L'utilisation de neutrons pour produire la décomposition du polymère présente un avantage important en ce sens qu'elle offre une possibilité de produire des radicaux primaires à des points sélectifs en introduisant dans le polymère des atomes tels que du brome et du chlore qui possèdent pour des neutrons des sections efficaces de capture plus élevées que le carbone ou l'hydrogène. Par conséquent, la comparaison de la dégradation du polystyrolène avec celle du copolymère du styrolène avec le bromure de vinyle et le *p*-bromostyrolène devrait pouvoir fournir des renseignements sur le mécanisme de la réaction. Dans les irradiations à la pile, le rayonnement γ de la pile elle-même peut, toutefois, rendre l'interprétation des résultats difficiles. Ces rayons γ, en agissant sur les électrons extranucléaires, peuvent produire un certain nombre d'effets chimiques dus probablement à la production de radicaux libres ([1]) formés préférentiellement par une attaque des atomes d'halogène.

(*) Boursier Fulbright, 1951-52. Adresse actuelle : High Polymer Division, National Bureau of Standards, Washington D. C., U. S. A.

Techniques et conditions expérimentales.

a) *Polymères.*

Deux échantillons du polystyrolène fractionné, un de PM 600.000, l'autre de PM 117.000 ont été obtenus de la Dow Chemical Company. Les échantillons de polyméthacrylate de méthyle et de polychlorure de vinyle étaient des échantillons commerciaux et furent utilisés sans aucune purification.

Quatre copolymères ont été préparés à partir de mélanges : styrolène-bromure de vinyle, 9 : 1 ; styrolène-*p*-bromostyrolène, 9 : 1 ; méthacrylate de méthyle-bromure de vinyle, 9 : 0,7 et méthacrylate de méthyle-*p*-bromostyrolène, 9 : 1. Des polymérisations ont été effectuées pratiquement jusqu'à 100 % de conversion. Les copolymères ont été précipités deux fois dans le méthanol à partir de solutions benzéniques, la troisième solution benzénique a éte congelée et le solvant éliminé par sublimation. Enfin, les polymères ont été maintenus sous vide à 80° C en pompant continuellement pendant plusieurs jours pour éliminer autant que possible les traces résiduelles de produits volatils. Les copolymères ont été analysés pour le brome et les pourcentages molaires des monomères contenant le brome ont été calculés. Pour les différents copolymères, les résultats ont été les suivants : styrolène-bromure de vinyle — 0,9 % ; styrolène-*p*-bromostyrolène — 9,8 % ; méthacrylate de méthyle-bromure de vinyle — 0,05 % et méthacrylate de méthyle-*p*-bromostyrolène — 7 %. Tous les polymères étaient sous forme de poudre.

b) *Conditions d'irradiation et de viscosimétrie.*

Pour les irradiations à la pile de CHATILLON, la poudre de polymère était contenue dans des petites ampoules de verre ne contenant pas de bore, scellées sans évacuation préalable. Au retour de la pile, les échantillons ont été stockés pendant environ une semaine pour permettre à la radioactivité de courte durée de décroître ; ils ont été ensuite dissous dans des solvants appropriés et leur viscosité intrinsèque a été déterminée ainsi que celle d'échantillons identiques non irradiés. Nous avons utilisé un viscosimètre du type UBBELOHDE avec un réservoir agrandi ce qui permettait d'effectuer les dilutions *in situ*.

Pour les irradiations aux rayons γ, nous n'avons utilisé que des solutions de polymères ; celles-ci ont été irradiées directement dans des tubes qui sont essentiellement des viscosimètres UBBELOHDE (voir fig. 1). Les dimensions du tube étaient approximativement les suivantes : longueur, 240 mm ; diamètre maximum, 22 mm ; diamètre minimum, 14 mm. Le volume de solution placé dans chaque tube était de 25 cc. Les solutions de polymères remplissaient les tubes jusqu'à la hauteur indiquée sur la figure par le pointillé. Une ouverture existait entre le tube intérieur et le tube extérieur (indiquée sur la fig. par A), celle-ci étant nécessaire pour que le temps d'écoulement soit indépendant du volume du liquide dans le viscosimètre. On renversait le viscosimètre pendant un temps court, nécessaire pour remplir le réservoir B, on le redressait et on mesurait le temps d'écoulement. Dans certaines expériences, les tubes ont été évacués, dégazés et scellés comme l'indique la ligne en pointillé en haut de la figure. Toutefois, dans la plupart des cas, les expériences ont été effectuées dans des tubes simplement bouchés avec des bouchons de liège, en présence d'air.

B

A

Niveau du liquide

Fig. 1. — Viscosimètre

Les expériences sur les rayons γ ont été effectuées avec deux intensités différentes, les résultats portés sur la figure 2 ont été obtenus à une distance moyenne de 4,5 cm de la source de 275 mc de radium ; dans les expériences représentées sur la figure 3, les tubes se trouvaient à une distance moyenne de 2,5 cm de la source ; les intensités moyennes étaient respectivement de 80,5 r/heure et 243 r/heure. La concentration du polymère utilisé était selon le cas de 2,3 ou de 4gr. par 100 cc de solution. Toutes les expériences sur l'influence des rayons γ ont été effectuées à la température ambiante d'environ 20° C.

Résultats et discussion des irradiations à la pile.

Dans l'étude de la dégradation de polymère, il est en général très difficile de séparer les processus produisant des coupures de chaînes de ceux donnant lieu à une formation de ponts. On ne peut observer d'habitude que l'effet global, c'est-à-dire une augmentation ou une diminution des propriétés qui dépendent du poids moléculaire. Nous avons espéré obtenir quelques renseignements supplémentaires sur ce point en irradiant par des neutrons lents des copolymères contenant d'une part du styrolène ou du méthacrylate de méthyle et de l'autre du bromure de vinyle ou du *p*-bromo-styrolène. Le groupement bromure de vinyle devrait faciliter une coupure de chaînes, le groupement *p*-bromo-styrolène la formation de ponts. Ce raisonnement est basé sur l'idée que les atomes de brome vont préférentiellement capter des neutrons et que la grande énergie de recul qui suit l'émission des rayons γ de capture du brome serait suffisante non seulement pour rompre la liaison C-Br, mais probablement aussi, dans le cas de copolymères de bromure de vinyle, les liaisons C-C adjacentes de la chaîne. Dans les copolymères de *p*-bromo-styrolène, la présence d'un noyau phénylique stable formant écran entre le brome et la chaîne du polymère protégerait les liaisons dans la chaîne. Comme d'autre part, la température de la pile est assez basse, 35-40° C, les réactions de couplage seront favorisées et produiront le « pontage ». Enfin, les atomes de brome sont plus facilement arrachés par des radicaux libres que ceux de chlore et d'hydrogène et il est probable que ce sont de nouveau ces mêmes liaisons C-Br qui seront préférentiellement attaquées par les radicaux libres quelle que soit l'origine de ceux-ci, rayons γ ou décomposition de peroxydes ou d'azonitriles. Dans ce dernier cas, les radicaux libres ne disposeront que d'énergie thermique et ne seront pas capables d'induire la coupure des liaisons voisines. Il n'est pas tout à fait exclu, par contre, que les rayons γ produisent des radicaux libres excités qui pourraient avoir ainsi une action plus importante.

Le tableau I résume les résultats obtenus sur des polymères irradiés à la pile sous forme solide. Le polystyrolène n'indique qu'une faible décroissance de viscosité intrinsèque dont le pourcentage est le même pour deux polymères de poids moléculaire initial assez différents. On voit, d'autre part, que dans le cas de copolymères du styrolène, celui contenant du bromo-styrolène manifeste une faible augmentation de viscosité intrinsèque, tandis que celui contenant du bromure de vinyle montre une

diminution de viscosité légèrement plus importante que le polystyrolène pur. Le comportement de ces copolymères suggère que le poids moléculaire du fois plus élevée pour le chlore que pour le brome et que, d'autre part, la concentration en chlore soit dix fois plus grande.

Tableau I

Effet du rayonnement de la pile sur les polymères solides.

Polymère	Viscosité intrinsèque			Solvant
	Avant	Après	Avant/Après	
Polystyrolène (*)	1.16	1.08	.931	Benzène
Polystyrolène	2.60	2.42	.931	Benzène
Méthacrylate de méthyle	1.25	.80	.640	Benzène
Chlorure de polyvinyle	1.16	.98	.845	Tétrahydrofurane
Styrolène-bromure de vinyle	2.25	2.05	.911	Toluène
Styrolène-*p*-bromostyrolène	2.30	2.60	1.130	Toluène
Méthacrylate de méthyle-bromure de vinyle	.40	.40	1.000	Toluène
Méthacrylate de méthyle-*p*-bromostyrolène	3.36	2.34	.696	Toluène

Conditions approximatives : Durée 400 heures. — Température 35° C. — Intensité : 2×10^{13} neutrons/hr/cm².

(*) Communication privée de M. Y. Landler.

polystyrolène irradié par des neutrons pourrait être maintenu constant en ajustant convenablement la concentration et la nature du co-monomère. Avec le polyméthacrylate de méthyle, on observe une diminution de poids moléculaire plus importante que dans le cas du polystyrolène, probablement parce que la sensibilité des unités de monomère au rayonnement γ de la pile est plus grande. Il n'est pas impossible, toutefois, que cette dégradation plus importante du polyméthacrylate de méthyle soit partiellement due à ce que sa stabilité thermique est plus faible que celle du polystyrolène. La présence du *p*-bromo-styrolène dans le copolymère paraît contrecarrer dans une certaine mesure la dégradation du polyméthacrylate de méthyle, mais l'effet de « pontage » dû à l'action des neutrons sur les dérivés bromés n'arrive pas à compenser la plus grande « sensibilité » du méthacrylate de méthyle vis-à-vis des rayons γ. Rappelons qu'il a été montré (3) que les composés aromatiques sont relativement peu sensibles au rayonnement γ et que, par conséquent, le polystyrolène doit être moins affecté par le rayonnement γ de la pile que le polyméthacrylate de méthyle. La viscosité du copolymère bromure de vinyle-méthacrylate de vinyle était très faible déjà initialement et n'a pas été changée de manière notable.

Le chlorure de polyvinyle montre une diminution de viscosité relativement faible quoique la section efficace de capture des neutrons soit environ cinq

Toutefois, et c'est un point important pour la suite de la discussion, à poids total de polymère égal, le nombre de chaînes présentes dans la solution est d'autant plus grand que le poids moléculaire est plus bas. Pour abaisser la masse moléculaire moyenne d'un même facteur, il faut donc un nombre de coupures d'autant plus élevé que le poids moléculaire initial est bas. La comparaison quantitative des effets des rayonnements pour des polymères de différents poids moléculaires est donc pour l'instant encore très délicate.

On peut conclure de ces résultats préliminaires que la coupure des chaînes intervient pendant que les polymères sont exposés au flux de neutrons. D'autre part, nous y trouvons l'indication qu'en introduisant dans le polymère certains groupements, il sera éventuellement possible de favoriser la formation de ponts et de stabiliser ainsi les plastiques vis-à-vis des effets d'irradiation par les neutrons.

Le tableau II montre la variation de la viscosité intrinsèque du polystyrolène et polyméthacrylate de méthyle irradiés à la pile sous forme solide en fonction de différentes compositions de solvants utilisés pour la dissolution après l'irradiation. Si on suppose qu'au cours de l'irradiation la molécule du polymère est coupée en deux radicaux libres et que ces radicaux sont incapables de se stabiliser mutuellement dans le solide à cause de leur immobilisation, mais que la stabilisation par recombinaison est rapide une fois le polymère dissous, on doit s'attendre à ce que, si

on effectue la dissolution dans un solvant contenant un inhibiteur capable de réagir avec les radicaux libres, la viscosité intrinsèque mesurée soit plus faible que celle trouvée dans des solvants n'en contenant pas. Un tel effet a été observé en dissolvant le polyméthacrylate de méthyle dans du benzène contenant environ 0,1 % de butyl-catéchol tertiaire et de phényl-béta-naphtylamine. Aucun effet n'a été, par contre, observé avec le mercaptan d'éthyle, quoique des agents de transfert, s'ils sont actifs à la température de dissolution, devraient *a priori* produire des effets analogues à ceux des inhibiteurs. De même, l'addition du di-phényl-picryl-hydrazyl comme inhibiteur au tétrahydrofurane utilisé comme solvant pour le chlorure de polyvinyle, n'a eu aucun effet sur la viscosité intrinsèque.

TABLEAU II

Effet du solvant sur les viscosités intrinsèques des polymères irradiés à la pile.

	Polystyrolène	Polyméthacrylate de méthyle
Avant l'irradiation : *Solvant*		
Benzène	2.60	1.25
Après l'irradiation : *Solvant*		
Benzène	2.42	.80
Benzène desséché sur Na.	2.41	.81
Benzène + tert butyl catechol	2.36	.70
Benzène + phényl béta naphthyl amine	—	.765
Benzène + 1 % C_2H_5SH	2.41	.80

Il est intéressant de remarquer qu'avec le polystyrolène et le chlorure de polyvinyle, polymères pour lesquels la terminaison par disproportionnement est la plus probable, on n'observe pas ou peu d'effet (*).

Résultats et discussion des irradiations aux rayons γ.

L'action des rayons γ, contrairement à celle des neutrons, affecte surtout les électrons planétaires des atomes. Pendant l'absorption des rayons γ, un grand nombre d'atomes sont ionisés et excités. Etant donné les grandes énergies mises en jeu, les molécules composées de ces atomes sont rompues et des radicaux libres sont ainsi formés. Le nombre de radicaux libres produits dans une grande quantité de solvants différents a été mesuré, à la fois par la quantité de polymère formé dans des mélanges contenant un monomère et un solvant et par la décoloration du diphényl-picryl-hydrazyl (D.P.P.H.). Dans les solutions utilisées ici, contenant 2 à 4 % de polymère, l'action primaire des rayons γ a lieu surtout sur le solvant et nous avons été ainsi amenés à comparer la dégradation obtenue en présence de tétrachlorure de carbone qui fournit un nombre relativement élevé de radicaux libres et, d'autre part, en présence de toluène et de benzène, où le rendement en radicaux est faible.

Les résultats expérimentaux obtenus avec les rayons γ, sont donnés sur les figures 2 et 3, où les temps relatifs d'écoulement, c'est-à-dire le temps d'écoulement divisé par le temps d'écoulement initial, sont portés en fonction du temps. Avant le début d'irradiation, les temps d'écoulement des solutions étaient de l'ordre de 5 à 10 minutes, tandis que les temps d'écoulement des solvants purs étaient approximativement de 10 secondes.

Dans plusieurs expériences, une période d'induction d'environ 24 heures a été observée. Les courbes sont donc tracées de manière à indiquer la courte période d'induction observée chaque fois que des mesures étaient faites dès le début de l'irradiation.

a) *Effet de l'oxygène.*

Dans la première expérience, la solution dans CCl_4 du copolymère styrolène-bromure de vinyle a été dégazée et l'ampoule scellée aussitôt après dégazage. Le solvant choisi était CCl_4 qui fournit un relativement grand nombre de radicaux libres par irradiation aux rayons γ et dont on pouvait penser, de ce fait, qu'il favoriserait la dégradation du polymère. Après une faible diminution initiale du temps d'écoulement, nous n'avons pu observer aucun changement, en dépit de mille heures d'irradiation supplémentaire à la plus forte intensité (après la mesure correspondant au dernier point significatif sur la courbe 2, fig. 2). Un second échantillon de la même solution, courbe 5, irradié en présence d'air, a montré une diminution de viscosité continue et rapide. La diminution initiale dans l'expérience sous vide peut s'expliquer facilement par la présence d'oxygène résiduel, non éliminé par le dégazage.

Apparemment, à la température de ces expériences (20° C), il ne se produit pas de diminution de la masse moléculaire sauf en présence d'oxygène. En général, nous avons trouvé qu'à l'exception de la fraction de polystyrolène de faible poids moléculaire, PM = 117.000 (voir plus loin), tous les polymères étudiés étaient dégradés en solution dans le tétrachlorure de carbone et en présence d'air.

(*) Un faible effet d'inhibition a été toutefois observé par Y. LANDLER sur le polystyrolène (communication privée).

Le remplacement de l'air par l'oxygène pur n'accélère apparemment pas le processus de dégradation. Ceci a été démontré de la façon suivante : des solutions de polystyrolène de PM = 600.000 dans le tétrachlorure de carbone et dans le toluène ont été saturés d'oxygène pur et les tubes scellés immédiatement après. Dans la solution de toluène, aucune dégradation n'eut lieu, tandis que dans le tétrachlorure de carbone, la diminution de viscosité s'effectuait à peu près à la même vitesse que dans les ampoules où régnait une atmosphère d'air.

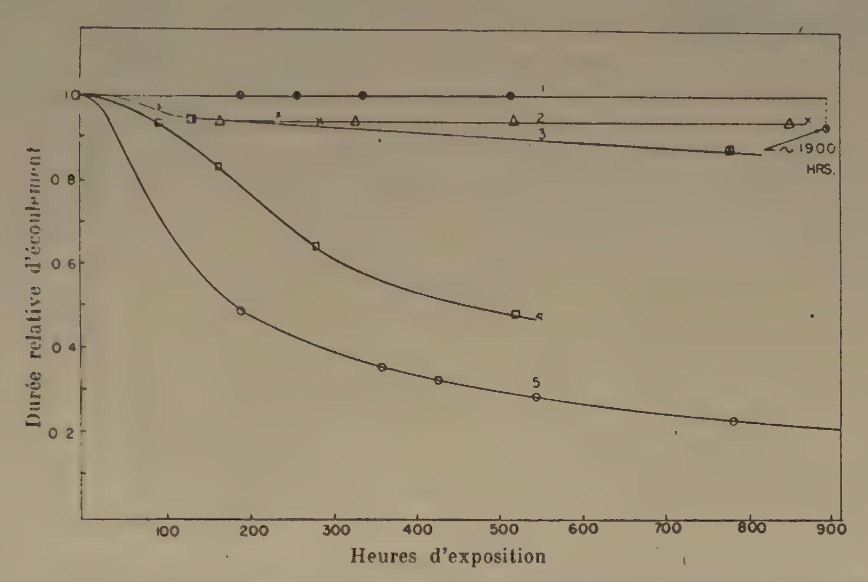


Fig. 2. — Effet des rayons X sur les temps d'écoulement des solutions des polymères.

Copolymère styrolène-bromure de vinyle

○ 2.3 gm/100 ml dans le CCl_4.
□ 2.3 gm/100 ml dans le CCl_4 + DPPH (.004 gm/100 ml).
× 4 gm/100 ml dans le toluène.
Δ 2.3 gm/100 ml dans le CCl_4, sous vide.
[×] 4 gm/100 dans le benzène.

Polystyrolène

600.000 MW, .4 gm/100 ml dans le toluène.

La diminution du poids moléculaire est donc vraisemblablement due à une oxydation lente induite par les rayons γ et non à une dépolymérisation proprement dite, vu la faible température d'expérience. En effet, à la température de 20° C, la dépolymérisation de radicaux en monomère n'est pas énergétiquement possible et il ne faut donc pas s'attendre à un pseudo-équilibre (4).

b) *Effet du poids moléculaire.*

Etant donné que l'on n'observe pas de dégradation apparente en l'absence d'oxygène, les fractions de polystyrolène de poids moléculaires différents ont été étudiées seulement en présence d'air. Dans le tétrachlorure de carbone, le polystyrolène de PM 600.000 subissait une dégradation rapide (voir fig. 3, courbe 8). Dans le toluène et pour une intensité plus faible (fig. 2), aucune diminution du temps d'écoulement ne s'est produit pour 500 heures, mais en continuant l'irradiation pendant 1.400 autres heures à la plus forte intensité, on a obtenu une diminution de viscosité de 5 %. Le polystyrolène de PM 117.000 en solution dans le tétrachlorure de carbone n'a montré aucun changement de viscosité mesurable après une irradiation de plus de 200 heures à l'intensité la plus forte. Le temps d'écoulement initial était cependant très faible, moindre que le temps d'écoulement le plus faible enregistré pour le polystyrolène de PM 600.000 dégradé. Nous avons déjà indiqué dans le paragraphe précédent les raisons qui peuvent expliquer une diminution de viscosité moindre pour des échantillons de bas poids moléculaire que pour des échantillons de poids moléculaire plus élevé.

Néanmoins, et contrairement à la dégradation induite par des peroxydes (4) à des températures plus élevées, la décomposition dans les expériences faites en solution dans CCl_4 a pu être suivie jusqu'à un temps d'écoulement de l'ordre de huit fois celui

correspondant au solvant pur sans indication d'un palier, c'est-à-dire jusqu'à l'obtention de temps d'écoulement comparables à celui de la solution de polystyrolène de PM 117.000. Il n'est pas exclu que la dégradation, dans les conditions expérimentales présentes, progresse jusqu'à ce que soit obtenu un produit de masse moléculaire comparable à celle du solvant, ce qui serait conforme à l'hypothèse tendait ensuite vers une limite. Avec le benzène, une faible diminution analogue s'est produite, mais cette diminution ne tendait pas vers un palier. Qualitativement, la différence entre les solutions dans le tétrachlorure de carbone d'une part, et celles dans le toluène et le benzène de l'autre, est compatible avec les quantités relatives de radicaux libres produites dans ces solvants par les rayons γ [3].

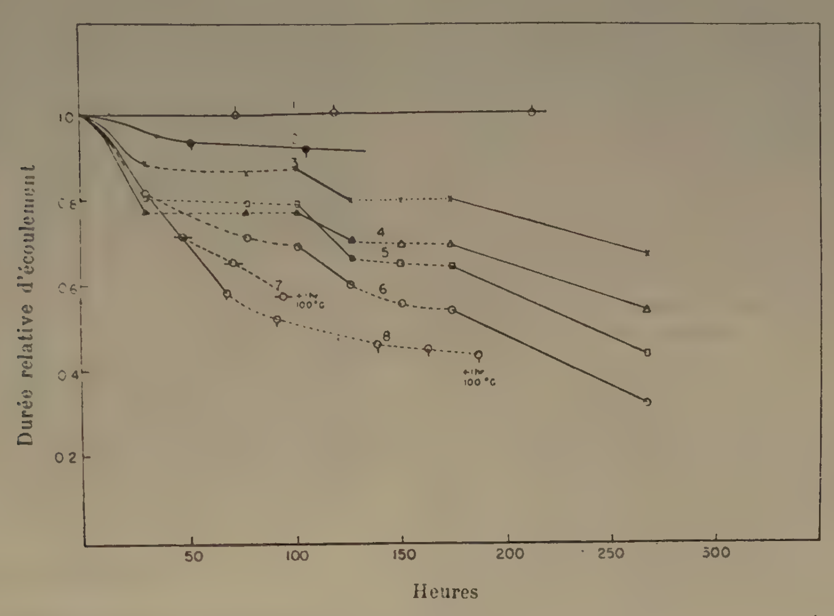


Fig. 3. — Effet des rayons sur les temps d'écoulement des solutions contenant 4 gr. de polymère dans 100 cc. de CCl_4.

Polystyrolène

- ♀ Fraction 600.000 MW.
- ● Fraction 600.000 MW + 1 % mercaptan d'actyl.
- ♂ Fraction 117.000 MW.

Copolymère styrolène-bromure de vinyle

- ○ Copolymère seul.
- × Copolymère + 0.015 gm/100 ml DPPH.
- Δ Copolymère + 0.03 gm/100 ml DPPH.
- □ Copolymère + 0.06 gm/100 ml DPPH.
- -o- Copolymère de styrolène et de P-bromostyrolène.

formulée plus haut qu'il s'agit d'oxydation et non de dépolymérisation.

c) *Effet du solvant.*

Nous avons déjà indiqué dans le cas du styrolène que la dégradation est plus rapide dans du tétrachlorure de carbone que dans du toluène. Il en est de même pour le copolymère styrolène-bromure de vinyle. En effet, avec du toluène comme solvant et en présence d'air, ce copolymère a montré une faible diminution de viscosité, diminution qui

Vu le faible nombre d'expériences effectuées, une comparaison quantitative est encore hasardeuse. Signalons toutefois que si on compare sur la figure 2 la dégradation en solution dans le benzène (courbe 3) à celle dans le tétrachlorure (courbe 4), on peut voir qu'on obtient environ 14 % de dégradation en 800 heures pour le benzène et en 50 heures pour le tétrachlorure, soit un rapport de 16. Etant donné que les mesures [3] du nombre de radicaux libres produits donnent un facteur de 72 par la méthode D.P.P.H. et un facteur de 200 par l'analyse des

vitesses de polymérisation, il paraîtrait que la dégradation n'est pas une fonction linéaire du nombre de radicaux libres produits à partir du solvant.

D'autre part, d'après les nombres relatifs des radicaux produits dans le toluène et le benzène (1,7 et 1), on pourrait s'attendre à ce que la dégradation soit plus rapide dans le toluène que dans le benzène, aucune autre différence ne devant apparaître entre ces deux solvants. Or, nous venons de voir qu'il n'en était rien — la dégradation dans le benzène est quelque peu plus rapide et continue pendant toute la durée de l'irradiation — tandis que celle dans le toluène, plus lente, tend vers un palier. Cette différence peut être due soit au fait que le toluène peut protéger le polymère par des processus de transfert, soit à l'oxydation plus facile du toluène que du benzène, le premier entrant en compétition avec le polymère pour l'oxygène présent, soit enfin aux deux effets simultanément.

Le processus de transfert existe évidemment aussi avec le tétrachlorure de carbone, mais se trouve surcompensé par l'accroissement très important du nombre de radicaux primaires quand on passe du benzène au tétrachlorure. Il n'est pas exclu que ce soit là la raison de l'absence de proportionnalité entre les nombres relatifs des radicaux formés par le rayonnement et la vitesse de dégradation.

d) *Effet de la nature du polymère.*

Quoique la majeure partie du phénomène de dégradation soit due à l'effet indirect du rayonnement (production de radicaux libres dans le solvant et attaque du polymère par ces derniers), l'effet direct ne peut pas être entièrement négligé vu les concentrations en polymère utilisées. La contribution de l'effet direct à la dégradation totale observée doit être d'autant plus grande que le nombre de radicaux libres produits dans le solvant pour une dose donnée est plus faible. C'est-à-dire que la nature du polymère aura un effet plus marqué sur la vitesse de dégradation dans les hydrocarbures que dans le tétrachlorure du carbone. Il en est effectivement ainsi. Si l'on compare les vitesses de dégradation du polystyrolène et du co-polymère styrolène-bromure de vinyle dans les différents solvants, on trouve que dans le toluène et dans le benzène, la petite quantité de brome présente dans les copolymères sensibilise la décomposition du polymère. Dans le tétrachlorure de carbone (voir fig. 3, courbes 6, 7 et 8) par contre, la dégradation est à peu près la même, que le polymère contienne du brome ou non. Remarquons que si la nature du polymère se manifestait uniquement dans la facilité avec laquelle un radical provenant de la radiolyse du solvant peut extraire un atome de la chaîne du polymère et la transformer en un radical libre (transfert), on trouverait le même effet d'accélération en passant du polystyrolène au copolymère bromé dans tous les solvants, hydrocarbures et CCl_4. Il en serait de même si le radical du copolymère se dégradait plus vite qu'un radical du polystyrolène.

e) *Post-effet.*

L'existence d'un post-effet apparaît sur la figure 3, où toutes les courbes se rapportent à des solutions dans le tétrachlorure de carbone et les pointillés indiquent des périodes où l'irradiation a été arrêtée. On peut voir que dans certains cas, en particulier en l'absence d'inhibiteur (D.P.P.H.), la dégradation continue et tend ensuite vers une limite. Durant cette période de post-effet, un chauffage à 100° pendant une heure (voir courbes 6 et 7) augmente la dégradation. Le post-effet est à peu près le même pour les trois différents polymères étudiés, polystyrolène, polystyrolène-bromure de vinyle et polystyrolène-*p*-bromostyrolène.

f) *Effet de l'inhibiteur.*

L'effet de l'addition d'un inhibiteur, en l'occurence du 1,1-diphényl-2-picryl hydrazyl (D.P.P.H.), ajouté avant l'irradiation, est très complexe et paraît dépendre de la concentration de l'inhibiteur utilisée.

Remarquons d'abord que la présence d'inhibiteur pendant l'irradiation élimine pour une grande part le post-effet, comme on peut le voir sur la figure 3. Par contre, si on ajoute du D.P.P.H. aux solutions de polymère juste après l'irradiation, on observe un post-effet notable. En conséquence, l'action de l'inhibiteur sur le post-effet a lieu pendant les périodes même d'irradiation et consiste probablement à empêcher la formation de composés relativement stables, qui se décomposent en partie pendant, en partie après l'irradiation.

En ce qui concerne l'effet du D.P.P.H. sur la dégradation pendant l'irradiation, on trouve à faible intensité (fig. 2) et en présence d'environ 0,004 gr. pour 100 cc de D.P.P.H. que la diminution de viscosité a été considérablement ralentie. Avec la plus forte intensité et avec une quantité d'inhibiteur plus considérable, 0,015 à 0,06 gr. pour 100 cc (fig. 3), on observe d'abord une accélération de la dégradation. Il y a très probablement une concentration optimum pour l'inhibition. Le fait que la concentration plus forte de D.P.P.H. conduise à une dégradation identique ou plus importante que celle observée en l'absence d'inhibiteur peut s'expliquer de deux manières.

a) On peut penser qu'il y a une action directe du rayonnement sur l'inhibiteur, produisant des radicaux en quantité relativement importante. Cette

hypothèse est peu probable d'une part parce que la concentration molaire du D.P.P.H. reste très faible même dans les solutions les plus concentrées (10^{-3} mol./l.), d'autre part parce qu'aucun phénomène de ce genre n'a été observé par Boag, Chapiro et Ebert dans leur étude détaillée de la radiolyse du chloroforme en présence de D.P.P.H.

b) On peut penser que le D.P.P.H. réagit non seulement avec les radicaux primaires, mais aussi avec des chaînes de polymère se trouvant sous une forme de radical libre, tant avant qu'après dégradation et empêche leur recombinaison, c'est-à-dire joue le rôle que nous lui avons attribué au cours de la dissolution du polymère irradié à la pile.

g) *Effet des agents de transfert.*

On peut aussi voir sur la figure 3 qu'une petite quantité, 1 %, d'octyl mercaptan ajouté avant l'irradiation retarde considérablement la dégradation. Le mercaptan peut capturer les radicaux produits par le rayonnement plus rapidement que le polymère et les radicaux mercaptyl peuvent ne pas être aussi efficaces dans l'attaque du polymère que les radicaux dérivés de CCl_4. Les radicaux mercaptyl peuvent aussi jouer un rôle en stabilisant les chaînes de polymère actives avant que les atomes d'oxygène aient pu réagir.

Discussion.

Nos résultats sur la dégradation induite par les rayons γ sont, dans une certaine mesure, analogues à ceux trouvés par Butler et Conway [5, 6] pour la dégradation par les rayons X des acides nucléiques en solution aqueuse. Ces auteurs ont aussi trouvé que la dégradation ne se produit qu'en présence d'oxygène et donne lieu à un post-effet très notable.

Ils suggèrent que l'importance de l'oxygène est reliée à la production dans l'eau aérée de HO_2 [8] et que le post-effet serait dû à la formation de biperoxydes de l'acide nucléique (N), (N)-O-O-(N), ou d'hydroperoxydes (N)-O-O-H qui se décomposeraient lentement.

De même, Fox et Alexander [9] dans une note parue après la fin de nos expériences, signalent que la dégradation par les rayons X de l'acide polyméthacrylique en solution aqueuse ne peut se faire qu'en présence d'oxygène et attribuent le rôle du radical dégradant à HO_2.

Il est évident que dans le cas de CCl_4, HO_2 ne peut pas être invoqué comme agent dégradant.

Bien qu'il soit trop tôt encore pour établir un mécanisme détaillé de dégradation, par rayonnements γ et X, nous pensons qu'il peut être utile d'en discuter quelques aspects sur la base des résultats que nous venons d'exposer.

Deux explications peuvent être proposées pour expliquer la nécessité de la présence de l'oxygène.

I. — La rupture des chaînes de polymère est due à une action directe des radicaux libres primaires produits par le rayonnement dans le solvant. Cette action consiste en une formation de radicaux de polymère qui peuvent soit se recombiner en donnant des chaînes ramifiées plus longues, soit se décomposer. Dans ce cas, un des produits de dégradation sera un polymère radical qui pourra, de nouveau, se recombiner avec un autre polymère radical en donnant une chaîne de polymère de masse moyenne voisine de la masse initiale. La viscosité de la solution sera donc peu ou pas modifiée. Le rôle de l'oxygène et des inhibiteurs consisterait à empêcher cette recombinaison en « bloquant » les radicaux macromoléculaires. Les radicaux inhibiteurs formeraient avec les radicaux macromoléculaires des molécules stables de poids moléculaire plus faible que les molécules initiales de polymère. Cet effet surcompenserait la consommation par le D.P.P.H. des radicaux produits par le rayonnement. Dans le cas de l'oxygène, il y aurait formation de radicaux peroxydryle P—O—O' qui, soit se réorganiseraient en donnant une molécule stable (aldéhyde par exemple) et un radical OH_2 qui entretiendrait la chaîne cinétique, soit réagiraient avec d'autres radicaux P' en donnant des biperoxydes qui se décomposeraient lentement et seraient responsables du post-effet.

Cette interprétation rencontre certaines difficultés. Il faut admettre qu'en absence d'oxygène et à la température ambiante, la recombinaison des radicaux polymères compense exactement la décomposition de ces radicaux, ce qui paraît peu probable. Il faut, en outre, admettre que le D.P.P.H. à de fortes concentrations ou bien ne capte pas les radicaux formés par le rayonnement dans le solvant, ou bien donne lui-même, sous l'effet du rayonnement, un grand nombre de radicaux [cette dernière hypothèse est en contradiction formelle avec les résultats déjà cités d'une étude très détaillée de Boag, Chapiro et Ebert [7]].

II. — Les radicaux produits par le rayonnement induisent une oxydation lente du polymère, suivie de dégradation (dégradation oxydative). Des bi- ou des hydroperoxydes relativement stables seraient formés au cours de cette oxydation, ce qui expliquerait le post-effet. Cette conception, séduisante à certains points de vue, ne permet pas d'expliquer facilement la dégradation importante observée en présence de grandes quantités de D.P.P.H.

Des expériences plus nombreuses et plus quantitatives sont nécessaires pour décider laquelle de ces deux explications est valable.

Les auteurs tiennent à remercier MM. Y Landler et A. Chapiro des discussions et suggestions dont ils ont pu profiter au cours de ce travail et l'un d'entre eux (*) remercie M. le Professeur E. Bauer, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique, de l'avoir accepter dans son laboratoire en tant que boursier Fulbright, ainsi que le Comité des bourses Fulbright pour l'allocation d'une bourse qui a rendu possible son séjour à Paris.

Laboratoire de Chimie Physique

Faculté des Sciences
Paris

(*) L. A. Wall.

RÉFÉRENCES

(1) Landler L. et Magat M. — *Comptes rendus* (1948), **226**, 1720.
Chapiro A., Cousin C., Landler et Magat M. — *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas* (1949), **T 68**, 1037 ; Chapiro A. — *J. Chimie Physique* (1950), **47**, 747.

(2) *Symposium on Polymer Degradation Mechanisms*, National Bureau of Standards, Washington, D. C., sept. 24-26, 1951.

(3) Prevot-Bernas A., Chapiro A., Cousin C. H., Landler L. et Magat M. — *Discussion of Faraday Society*, « Radiation Chemistry » (1952), p. .

(4) Mesrobian R. B. et Tobolsky A. V. — *J. Polymer Science* (1947), **2**, 463.

(5) Butler J. A. V. et Conway B. E. — *J. Chem. Soc.* (1950), 3418.

(6) Conway B. E. et Butler J. A. V. — *J. Chem. Soc.* (1952), 834.

(7) Boag, Chapiro et Ebert — *J. Chim. Physique*, à paraitre.

(8) Fox et Alexander. — *Nature*. (1952), **170**, 1022 ; *J. Ch. Physique*, (sous presse).

V. - ÉTUDE DES MÉLANGES D'ISOAGGLUTININES HUMAINES ANTI-B

par S. FILITTI-WURMSER, G. AUBEL-LESURE et R. WURMSER
Laboratoire de Biologie physico-chimique de la Faculté des Sciences de Paris
Institut de Biologie physico-chimique

Manuscrit reçu le 1-4-53

SOMMAIRE

Les mélanges deux à deux d'isohémagglutinines humaines anti-B se combinent avec les groupes agglutinogènes B suivant la loi d'action de masse, sans interaction.

Introduction.

Le fait est bien établi ([1], [2]) que les isoagglutinines anti-B diffèrent par leurs propriétés énergétiques et par leurs poids moléculaires ([3]) selon les génotypes des individus qui les ont formées. Elles ont été désignées par les symboles $\beta(A_1O)$, $\beta(A_1A_1)$, $\beta(A_2O)$, $\beta(A_3)$ et $\beta(OO)$.

Nous étudions dans le présent travail le comportement, vis-à-vis des hématies humaines B, des mélanges deux à deux des isoagglutinines $\beta(A_1O)$, $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(OO)$. La concentration en isoagglutinine d'un sérum est donnée, en valeur relative, par le nombre maximum N_4 d'hématies que ce sérum peut agglutiner par mm³ à 4° C, dans des conditions définies. Le nombre maximum d'hématies agglutinables à 37° C dans les mêmes conditions est appelé N_{37}. Deux séries d'expériences préliminaires font prévoir que les isoagglutinines doivent être, dans ces mélanges, sans interaction.

1°) Ayant déterminé les nombres N_4 et N_{37} pour différents sérums d'individus de génotype A_1O, OO et A_1A_1, on dilue ces sérums afin de les amener à avoir une même valeur de N_4. Si, maintenant, l'on mélange à parties égales ces sérums dilués, on trouve que les N_4 des mélanges sont égaux à la somme des N_4 des deux constituants séparés. Les N_{37} de ces mélanges, eux aussi, sont égaux à la somme des N_{37} des deux constituants séparés.

2°) Les rapports N_4/N_{37} sont caractéristiques de chaque isoagglutinine ([1], [2]). S'il n'y a pas d'interaction, ces rapports doivent avoir pour les mélanges des valeurs comprises entre les valeurs des rapports obtenus pour chacun des constituants séparés. C'est ce que l'on trouve effectivement, comme l'indique le tableau I.

TABLEAU I

Isoagglutinine	N_4/N_{37}	Mélange d'isoagglutinines	N_4/N_{37}
$\beta(A_1O)$	2,5		
		$\beta(A_1O)$ + $\beta(OO)$	1,6
$\beta(OO)$	1,2		
		$\beta(A_1A_1)$ + $\beta(OO)$	1,3
$\beta(A_1A_1)$	1,4		

Etude quantitative des mélanges.

Il a été montré dans les publications antérieures que, dans la combinaison de l'isoagglutinine β d'un sérum avec les groupes agglutinogènes B, il existe, à l'équilibre, une relation linéaire :

$$\frac{N_t}{N_f} = \frac{6 \times 10^{17}}{m\,\varphi} + \frac{6 \times 10^{17}}{m\ K\ N'_4}$$

où N_t est le nombre d'hématies B présentes par mm³, N'_4 le nombre maximum d'hématies agglutinées par mm³ à 4° C par l'agglutinine restée libre en solution, N_f la différence $(N_4 - N'_4)$ proportionnelle à l'isoagglutinine fixée, m le nombre de groupes agglutinogènes sur une hématie, φ le coefficient d'équivalence entre la molarité de l'isoagglutinine et le N_4 ; enfin, K est la constante intrinsèque exprimée en litre/mole.

Considérons un mélange de deux sortes d'agglutinine A_i et A_j dont on connaît les constantes intrinsèques K_i et K_j et les concentrations molaires a_i et a_j. Si on se donne y, concentration molaire de l'agglutinine A_j combinée avec les groupes agglutinogènes une fois que l'équilibre est atteint, on peut calculer la concentration molaire x de l'agglutinine A_i combinée, et enfin la molarité h des groupes agglutinogènes combinés ou non qui sont présents dans le mélange :

$$x = \frac{K_i\ a_i\ y}{K_j\ a_j + (K_i - K_j)\ y}$$

et : $$h = \frac{(x/K_i) + a_i\,x + y(a_i - x) - x^2}{a_i - x}$$

Par ailleurs, on a par mm³ :

$$N_t = h \times 6 \times 10^{17}/(5 \times 10^5)$$

où 5×10^5 est le nombre moyen *m* des groupes agglutinogènes sur une hématie B.

On a enfin :

$$x\ \varphi_i = N_{fi}, \text{ pour l'agglutinine } A_i$$
$$y\ \varphi_j = N_{fj}, \text{ pour l'agglutinine } A_j$$
$$N_f = N_{fi} + N_{fj}$$

φ_i et φ_j représentent les coefficients d'équivalence entre la molarité des isoagglutinines A_i et A_j et les N_4 des sérums respectifs. Ces coefficients ont été déterminés précédemment pour les isoagglutinines anti-B (4). Ils ont les valeurs suivantes :

$\beta(A_1O)$	$1{,}7 \times 10^{14}$
$\beta(A_1A_1)$	$1{,}0 \times 10^{14}$
$\beta(OO)$	$0{,}6 \times 10^{14}$

Le tableau II donne un exemple de calcul à 4° C pour un mélange de $\beta(A_1O)$ et de $\beta(OO)$, c'est-à-dire, en fait, de sérums provenant d'individus de génotype A_1O et OO. Contrairement à ce qui existe pour chaque isoagglutinine séparément, il n'y a pas, dans les mélanges, de relation linéaire entre l'inverse des quantités d'agglutinine fixées par hématie (N_t/N_f) et l'inverse des concentrations d'agglutinine libre $(1/N'_4)$. Néanmoins, dans le domaine des concentrations explorables, les courbes théoriques s'écartent très peu de la linéarité.

Tableau II

$\beta(A_1O)$ $\begin{cases} N_4 & 0{,}25 \times 10^6 \\ \alpha_i & 1{,}47 \times 10^{-9}\ M \\ K_i & 1{,}7 \times 10^8 \end{cases}$ $\beta(OO)$ $\begin{cases} N_4 & 0{,}25 \times 10^6 \\ \alpha_j & 4{,}16 \times 10^{-9}\ M \\ K_j & 4{,}2 \times 10^8 \end{cases}$

$y \times 10^9$	N_t	N'_4	N_f	$(N_t/N_f)N'_4 \times 10^{-5}$
2	270080	136060	363940	1,010
2,5	429940	103680	396320	1,125
3	739100	71980	428020	1,242
3,5	1480900	40790	459210	1,315

Dans l'étude qui suit des mélanges de $\beta(A_1O)$ et $\beta(OO)$, de $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(OO)$, et de $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(A_1O)$, on comparera les valeurs expérimentales de (N_t/N_f) pour divers N'_4 avec les valeurs calculées comme il vient d'être indiqué.

Mélange des isoagglutinines $\beta(A_1O)$ et $\beta(OO)$.

Ces deux isoagglutinines ont des constantes intrinsèques différentes notamment à 4° C.

$\beta(A_1O)$ $\begin{cases} K_{37} \ldots\ldots & 8 \times 10^6 \\ K_4 \ldots\ldots & 1{,}7 \times 10^8 \\ \varphi \ldots\ldots & 1{,}7 \times 10^{14} \end{cases}$ $\beta(OO)$ $\begin{cases} K_{37} \ldots\ldots & 3 \times 10^6 \\ K_4 \ldots\ldots & 4 \times 10^6 \\ \varphi \ldots\ldots & 0{,}6 \times 10^{14} \end{cases}$

Les mesures ont été effectuées à deux températures 4° C et 37° C. On détermine d'abord la concentration relative en isoagglutinine, c'est-à-dire le nombre N_4 pour chaque sérum. On dilue avec le tampon phosphate *p*H 7,3 de telle sorte que les deux sérums aient dans le volume du mélange final la même valeur de N_4. Ensuite, un volume constant de mélange 0,6 cm³ est additionné de 0,3 cm³ d'une suspension d'hématies B.

Les N_4 et les concentrations molaires respectives des isoagglutinines sont pour chacun de ces mélanges :

$N_4 \times 10^{5}$	$\beta(A_1O)$	$\beta(OO)$
3,33	$0{,}97 \times 10^{-9}$ M	$2{,}77 \times 10^{-9}$ M
5	$1{,}47 \times 10^{-9}$ M	$4{,}16 \times 10^{-9}$ M
10	$2{,}94 \times 10^{-9}$ M	$8{,}33 \times 10^{-9}$ M

Dans les tableaux III et IV, se trouvent les nombres N_t, N_f, N'_4 et enfin les valeurs expérimentales et calculées du produit $(N_t/N_f)\,N'_4$. Le nombre N_t des hématies B présentes par mm³ varie entre 5×10^5 et $1{,}64 \times 10^6$, donc la concentration molaire des groupes agglutinogènes varie entre $4{,}16 \times 10^{-7}$ M et $1{,}38 \times 10^{-6}$ M. Le nombre N'_4 expérimental est corrigé en tenant compte du volume pris par les hématies.

On voit que la loi des mélanges s'applique d'une manière satisfaisante tout au moins dans ces limites.

Tableau III

4° C. Mélange des isoagglutinines $\beta(A_1O)$ et $\beta(OO)$ 0,6 cm³ + 0,3 cm³ suspension d'hématies B.

$N_t \times 10^{-3}$	$N'_4 \times 10^{-3}$	$N_f \times 10^{-3}$	$(N_t/N_f)\ N'_4 \times 10^{-5}$ expérim[tal]	$(N_t/N_f)\ N'_4 \times 10^{-5}$ calculé
$\beta(A_1O)$ $N_4 = 0{,}5 \times 10^6$		$\beta(OO)$ $N_4 = 0{,}5 \times 10^6$		
1251	110	890	1,45	1,30
1615	84	916	1,48	1,35
1632	87	913	1,55	1,35
$\beta(A_1O)$ $N_4 = 0{,}25 \times 10^6$		$\beta(OO)$ $N_4 = 0{,}25 \times 10^6$		
480	80	420	0,91	1,15
619	88	412	1,32	1,21
734	74	426	1,27	1,24
746	69	431	1,19	1,25
796	66	434	1,24	1,25
943	58	442	1,23	1,27
$\beta(A_1O)$ $N_4 = 0{,}166 \times 10^6$		$\beta(OO)$ $N_4 = 0{,}166 \times 10^6$		
415	65	268	1,00	1,12
500	55	278	0,99	1,15
664	50	283	1,17	1,22
844	41	292	1,18	1,24
1042	35	298	1,22	1,29

TABLEAU IV

37° C. Mélange des isoagglutinines $\beta(A_1O)$ et $\beta(OO)$ 0,6 cm³ + 0,3 cm³ suspension d'hématies B

$N_t \times 10^{-3}$	$N'_4 \times 10^{-3}$	$N_f \times 10^{-3}$	$(N_t/N_f)N'_4 \times 10^{-5}$ expérim^{tal}	$(N_t/N_f)N'_4 \times 10^{-5}$ calculé
$\beta(A_1O)$ $N_4 = 0,5 \times 10^6$		$\beta(OO)$ $N_4 = 0,5 \times 10^6$		
494	360	640	2,78	2,58
660	300	700	2,83	2,61
790	250	750	2,63	2,63
1035	230	770	3,09	2,65
$\beta(A_1O)$ $N_4 = 0,25 \times 10^6$		$\beta(OO)$ $N_4 = 0,25 \times 10^6$		
675	138	362	2,57	2,58
710	125	375	2,36	2,59
915	120	380	2,87	2,62
1192	87	413	2,51	2,64
1315	83	417	2,61	2,65
$\beta(A_1O)$ $N_4 = 0,166 \times 10^6$		$\beta(OO)$ $N_4 = 0,166 \times 10^6$		
378	140	193	2,76	2,52
400	135	198	2,72	2,53
458	130	203	2,92	2,54
591	100	233	2,54	2,56
633	93	240	2,45	2,57

Mélange des isoagglutinines $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(OO)$.

Considérons maintenant le mélange des isoagglutinines $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(OO)$; les constantes intrinsèques de ces deux agglutinines sont proches l'une de l'autre.

$\beta(A_1A_1)$ { K_{37}.... 5×10^6 ; φ...... 1×10^{14} } $\beta(OO)$ { K_{37}.... 3×10^6 ; φ...... $0,6 \times 10^{14}$ }

Nous avons étudié, à 37° C, deux mélanges dont les N_4 et les concentrations molaires sont :

$N_4 \times 10^{-5}$	$\beta(A_1A_1)$	$\beta(OO)$
5	$2,5 \times 10^{-9}$ M	$4,16 \times 10^{-9}$ M
17	$8,5 \times 10^{-9}$ M	$14,16 \times 10^{-9}$ M

La courbe théorique est très sensiblement une droite située entre les deux droites représentatives des isoagglutinines séparées. La figure 1 montre que les points expérimentaux obtenus avec le mélange se placent bien sur la droite calculée. Le fait le plus important est que le mélange $\beta(A_1A_1) + \beta(OO)$ ne peut être confondu avec l'isoagglutinine $\beta(A_1O)$ dont on a représenté sur la figure la droite correspondante.

Le produit $(N_t/N_f)\ N'_4 \times 10^{-5}$ est constant et égal à $4 \pm 0,14$ pour $\beta(OO)$ (²), à $2,3 \pm 0,08$ pour $\beta(A_1A_1)$ (⁵), à $1,5 \pm 0.07$ pour $\beta(A_1O)$ (¹), valeurs indépendantes de la concentration, tandis que pour le mélange des isoagglutinines $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(OO)$, ce produit a une valeur voisine de 3.

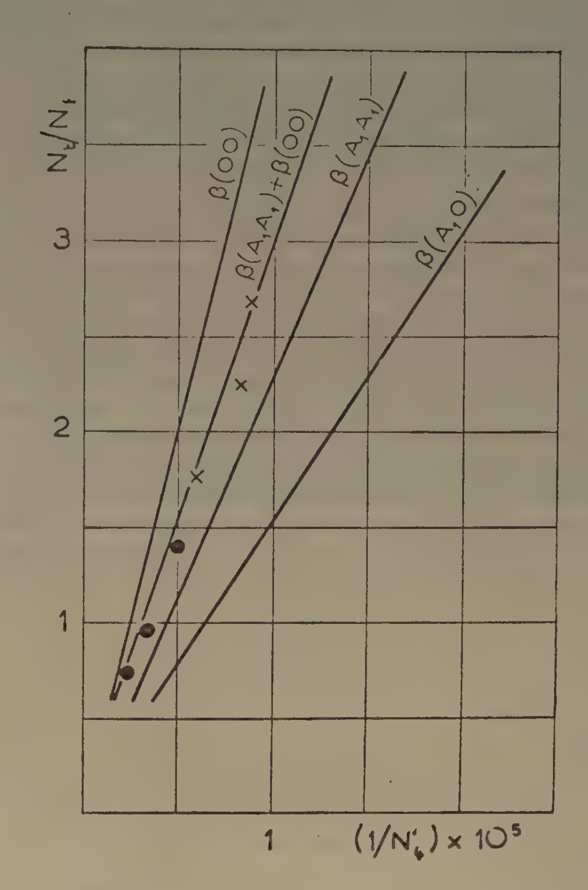


Fig. 1.

Mélange $\beta(A_1A_1) + \beta(OO)$: × $N_4 = 5 \times 10^5$; ● $N_4 = 17 \times 10^5$.

Mélange des isoagglutinines $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(A_1O)$.

L'étude de ce mélange a été faite à 25° C. Les constantes des deux agglutinines sont :

$\beta(A_1A_1)$ { K_{25}.... 8×10^6 ; φ...... 1×10^{14} } $\beta(A_1O)$ { K_{25}.... 2×10^7 ; φ...... $1,7 \times 10^{14}$ }

Pour les mélanges étudiés, les N_4 et les concentrations molaires sont respectivement :

$N_4 \times 10^{-5}$	$\beta(A_1A_1)$	$\beta(A_1O)$
5	$2,5 \times 10^{-9}$ M	$1,47 \times 10^{-9}$ M
10	5×10^{-9} M	$2,94 \times 10^{-9}$ M

Le tableau V indique les valeurs du produit $(N_t/N_f)\ N'_4 \times 10^{-5}$ obtenues expérimentalement et les valeurs théoriques correspondantes. Dans ce cas également, la loi des mélanges s'applique dans les limites des erreurs expérimentales.

TABLEAU V

25° C. Mélange des isoagglutinines $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(A_1O)$ 0,6 cm^3 + 0,3 cm^3 suspension d'hématies B

$N_t \times 10^{-3}$	$N'_1 \times 10^{-3}$	$N_f \times 10^{-3}$	$(N_t/N_f)N'_1 \times 10^{-5}$	
			expérim^{tal}	calculé
$\beta(A_1A_1)$ $N_4 = 0,5 \times 10^6$		$\beta(A_1O)$ $N_4 = 0,5 \times 10^6$		
612	150	850	1,081	1,031
1253	85	915	1,078	1,041
1640	62	938	1,046	1,042
$\beta(A_1A_1)$ $N_4 = 0,25 \times 10^6$		$\beta(A_1O)$ $N_4 = 0,25 \times 10^6$		
455	96	404	1,081	1,021
660	72	428	1,112	1,025
661	66	434	1,005	1,025
768	53	447	0,963	1,026
939	46	454	0,951	1,027
1034	49	451	1,125	1,027

Mélange de deux sérums A_1O.

En mélangeant deux sérums provenant de différents individus de même génotype A_1O, le rapport N_4/N_{37} conserve sa valeur normale 2,5. Il en est de même du rapport entre l'inverse de l'agglutinine fixée par les hématies (N_t/N_f) et l'inverse de l'agglutinine libre ($1/N'_1$). Ce rapport garde sa valeur constante de $1,5 \times 10^5$.

Conclusions.

Il ressort de cette étude que, dans les mélanges deux à deux d'isoagglutinines β, chacune d'elles pour se fixer sur l'agglutinogène B entre en compétition avec l'autre, conformément à la loi d'action des masses. Dans les limites des concentrations étudiées, il n'y a pas d'interaction. Nous avons ici confirmation de l'homogénéité de chaque sérum en ce qui concerne la nature de son isoagglutinine β.

Dans le cas de l'isoagglutinine $\beta(A_1O)$, ce résultat doit être souligné. On sait que d'après les constantes de sédimentation ([3]), le poids moléculaire probable de $\beta(A_1O)$, 500.000, est sensiblement égal à la somme des poids moléculaires de $\beta(A_1A_1)$, 300.000, et $\beta(OO)$, 170.000. On aurait pu supposer que l'agglutinine $\beta(A_1O)$ est constituée par une combinaison peu dissociable de ces deux dernières. Il n'en est rien puisque les mélanges de $\beta(A_1A_1)$ et $\beta(OO)$ se fixent sur les hématies B de manière complètement indépendante et conformément à leurs affinités respectives, qui sont l'une et l'autre très différentes de celle de $\beta(A_1O)$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) S. FILITTI-WURMSER, Y. JACQUOT-ARMAND et R. WURMSER. — *J. Chimie Physique*, 1950, **47**, 419.

(2) S. FILITTI-WURMSER, Y. JACQUOT-ARMAND et R. WURMSER. — *J. Chimie Physique*, 1952, **49**, 550.

(3) S. FILITTI-WURMSER, R. WURMSER et G. AUBEL-LESURE. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, 2392 et *J. Chimie Physique*, 1953, **50**, 236.

(4) Y. JACQUOT-ARMAND et S. FILITTI-WURMSER. — *Archives Sc. Physiol.*, sous presse.

(5) S. FILITTI-WURMSER, Y. JACQUOT-ARMAND et R. WURMSER. — *J. Chimie Physique*, 1953, **50**, 240.

OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES ET INTERFEROMÉTRIQUES DE FIGURES DE CORROSION, ET LEUR INTERPRÉTATION A L'AIDE DES DISLOCATIONS

par R. GEVERS
(Laboratorium voor Kristallografie, Geologisch Instituut, Rozier 6, Gent)

Manuscrit reçu le 1-4-53

SOMMAIRE

Afin d'obtenir des données sur le mécanisme de la corrosion, une étude microscopique et interférométrique de figures de corrosion fut entreprise. Des faces quasi parfaites de cristaux de topaze furent examinées en premier lieu. Les résultats purent être interprétés logiquement à l'aide de la théorie de dislocations ; mais aucune preuve directe de l'émergence de dislocation ne put être fournie. Afin de vérifier les hypothèses émises, l'étude fut complétée par l'observation de figures de corrosion produites artificiellement sur les faces (0001) de cristaux de carbure de silicium, sur lesquelles des spirales de croissance étaient visibles.

De cette étude, il résulte incontestablement que les dislocations de Burgers, émergeant sur la face attaquée du cristal, donnent naissance à des « figures » de corrosion d'un type spécial, et qui doivent se former suivant un mécanisme analogue à celui proposé par F. C. Frank (1949) pour la croissance des cristaux. Etant généralement plus polygonisées et beaucoup plus profondes que celles qu'on remarque sur les parties parfaites de la face, leur présence peut être acceptée comme la preuve de l'émergence de dislocations hélicoïdales en ces emplacements. Les gradins limitant les fronts de croissance sont également attaqués de façon préférentielle, et par attaque peu poussée, on arrive à en rendre visibles qui ne l'étaient pas avant.

Les figures de corrosion produites aux points d'émergence des dislocations sont tournées de trente degrés par rapport à celles formées aux autres endroits.

Des rangées linéaires de figures de corrosion du type « dislocation » furent régulièrement observées, leurs directions sont apparentées à la symétrie de la face du cristal. Ceci peut être interprété comme une preuve de l'existence de rangées et même de réseaux de dislocations, en accord avec les théories récentes sur la structure mosaïque et sur la polygonisation, W. T. Read et W. Shockley (1950), F. C. Frank (1950), et avec la théorie sur le générateur de Frank et Read (F. C. Frank et W. T. Read, 1950).

Des expériences complémentaires sur différents cristaux sont encore en cours.

---

1. Introduction.

1. — Quand un cristal est attaqué par une vapeur ou par un liquide qui le dissoud, des figures de corrosion apparaissent. Ce sont des dénivellations plus ou moins polygonisées qui se présentent soit séparément, soit en groupes, formant dans ce cas des canaux de dissolution.

Le phénomène de corrosion est à première approximation l'inverse de celui de la croissance ; les deux mécanismes sont qualitativement analogues.

La présence de dislocations de Burgers étant d'une importance considérable pour la croissance, il nous semble logique qu'elles jouent également un grand rôle dans le phénomène de la corrosion. F. C. Frank (1949) lui-même a prévu que la dissolution d'un cristal pourrait se faire par le déroulement des spirales formées lors de la croissance.

C'est pour cette raison que cette étude fut entreprise ; certains résultats partiels en ont déjà été communiqués ailleurs (R. Gevers, S. Amelinckx et W. Dekeyser, 1952 ; R. Gevers, 1953).

La méthode interférométrique développée par S. Tolansky (1948) qui s'est révélée idéale pour l'examen des faces parfaites a été employée, bien que les conditions optimales n'aient pas toujours pu être réalisées, vu le peu d'extension latérale et la profondeur des cavités.

2. — Différents auteurs ont, toutefois, déjà tenté d'expliquer certaines figures de corrosion comme étant engendrées par des dislocations.

W. Shockley et W. T. Read (1949) avaient interprété les figures de polygonisation obtenues par P. Lacombe (1948) comme étant occasionnées par des dislocations, et plus récemment de petites ouvertures au centre de cristaux de AlB_2 ont été attribuées à l'attaque chimique préférentielle au point d'émergence d'une dislocation de Burgers (Horn, Kasper et Fullam, 1952).

A la fin de notre étude, nous avons eu connaissance d'une nouvelle méthode interférométrique (S. Tolansky et Omar, 1952), qui fut appliquée pour l'examen d'une face corrodée d'un diamant (S. Tolansky et Omar, 1952). De l'interférogramme

publié, on pouvait bien déduire qu'un front de croissance, en forme de spirale invisible avant la corrosion, avait été attaqué préférentiellement et fut ainsi rendu visible, mais on ne pouvait en tirer la conclusion que la dislocation de Burgers donnait lieu à une cavité d'un caractère spécial. Verma (1952) a obtenu des indications intéressantes en ce sens sur des cristaux d'hématite.

3. — Comme il entrait dans nos intentions d'utiliser les techniques interférométriques, il fallait étudier surtout des faces quasi parfaites et très peu attaquées, afin d'obtenir une dispersion suffisante des franges. Des cristaux de topaze, corrodés de façon naturelle, ayant toutes les qualités requises, furent étudiés en premier lieu. L'observation de nombreuses figures de corrosion et l'étude des interférogrammes correspondants révélèrent qu'elles pouvaient être expliquées logiquement en admettant que l'attaque débute de façon préférentielle aux points d'émergence de dislocations en hélice et progresse facilement au moyen du mécanisme spécial. Toutefois, ceci restait une interprétation spéculative aussi longtemps qu'on ne pouvait en montrer l'équivalence avec l'attaque produite en des points d'émergence observables. Pour cela, des cristaux de carbure de silicium, sur les faces (0001) desquels des spirales de croissance étaient visibles furent attaqués à haute température par du borax. Les résultats obtenus confirmèrent cette manière de voir. Aussi, allons-nous intervertir l'ordre des observations et présenter d'abord les résultats obtenus pour le carborundum.

2. Figures de corrosion sur les faces (0001) du carborundum.

1. — Les faces furent attaquées par du borax à une température de 800° C environ durant des temps variant d'un quart d'heure à quelques heures.

La figure 1 représente la corrosion d'un front de croissance en forme de spirale ; le front était arrondi, la hauteur des terrasses hélicoïdales considérable. Nous avons remarqué plusieurs types de figures de corrosion.

a) Des cavités hexagonales profondes, marquées A sur la figure, au sommet du cône vicinal où la dislocation génératrice des fronts hélicoïdaux émerge, ainsi qu'aux endroits où des dislocations dominées étaient présentes.

b) Des encoches le long des fronts de croissance. Elles sont plus petites et moins profondes que les précédentes, et leur forme est, à première vue, circulaire.

c) De multiples figures très petites et très peu profondes sur les terrasses, qui sont des parties de plans quasi parfaites.

d) Des cavités polygonisées, marquées B, dont les parois, à forte pente près de la surface, ont une faible inclinaison en profondeur.

Les cavités du type A, ne donnent, en général, pas de franges (à vrai dire : celles-ci ne se résolvent pas), les parois latérales ayant une trop forte pente. Par l'emploi d'un objectif fort, et en des circonstances d'illumination critique, on arrive tout de même à observer des franges très compactes, très difficiles à photographier. Celles-ci confirment que ces cavités sont, en comparaison avec les autres, très profondes. La figure 2 est l'interférogramme de quelques cavités de ce type dont la profondeur est d'environ 6 microns, tandis que leur dimension latérale n'est que de 40 microns. Les figures du type *b* ne sont révélées que par des légères déviations des franges, qui ne sont pratiquement pas influencées par les figures du type *c*, ce qui prouve que celles-ci sont en comparaison encore moins profondes.

L'explication logique de ces types différents nous semble être la suivante :

a) Là où il y a une dislocation de Burgers, une cavité se forme rapidement et aisément selon un mécanisme inverse de celui qui fut découvert par F. C. Frank (1949) pour la croissance. Vu l'aisance de la dissolution, le résultat est une cavité assez étendue, très polygonisée, relativement profonde et à forte pente.

Il est à remarquer qu'un même gradin de dislocation donnerait lieu à un front de croissance ou de dissolution en forme de spirale, mais de signe opposé.

b) Les fronts de croissance qui sont des gradins sur la surface sont attaqués facilement, et cela donne lieu à de multiples encoches le long du front. Celles-ci seront beaucoup moins développées que les premières. Si l'attaque est douce, il se pourrait que tout ceci ne donne qu'un recul du front, donc dans une direction opposée à celle de la croissance.

c) Sur les parties parfaites de la face, on ne peut concevoir la dissolution que suivant le mécanisme classique. Le résultat sera une multitude de petits puits qui se joignent, très peu profonds et d'aspect circulaire. Les terrasses parfaites se dissolvent ainsi lentement et quasi homogènement quand la dissolution continue ; la profondeur de ces figures restera toujours limitée, ce qui n'est pas le cas pour celles du type *a*, puisque celles-ci sont éloignées les unes des autres, et se « creusent » beaucoup plus vite.

d) Après qu'une cavité du type *a* s'est formée, la dislocation de Burgers qui l'a engendrée peut changer de direction ou ramifier et ainsi changer de type. Dans ce cas, les puits se développeront surtout latéralement, et à l'intérieur leur pente diminuera fortement, donnant alors le type B.

Fig. 1. (× 250)



Fig. 2. (× 1700)





Fig. 3. (× 750)

Fig. 4.

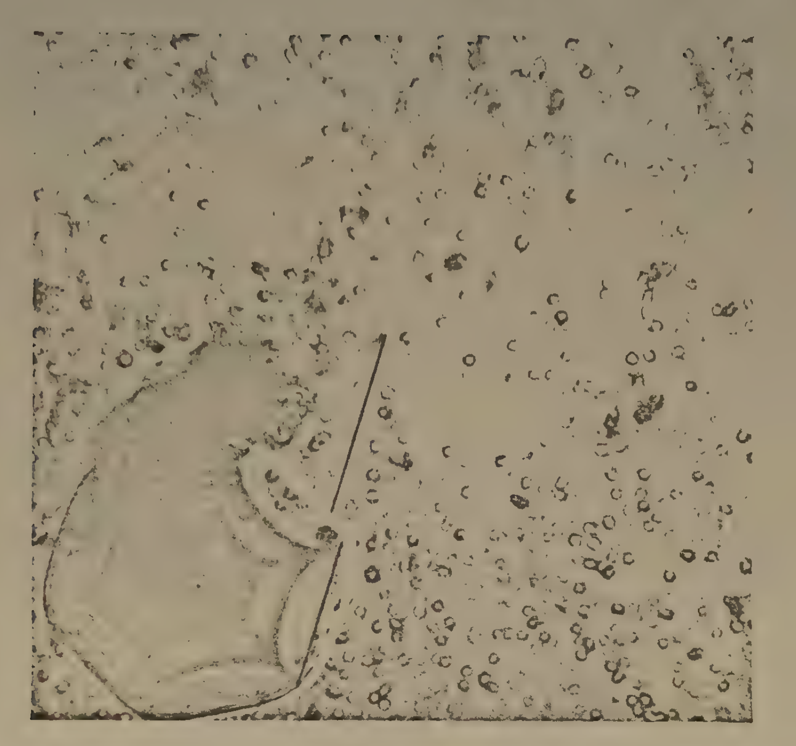




Fig. 5. (× 1100)

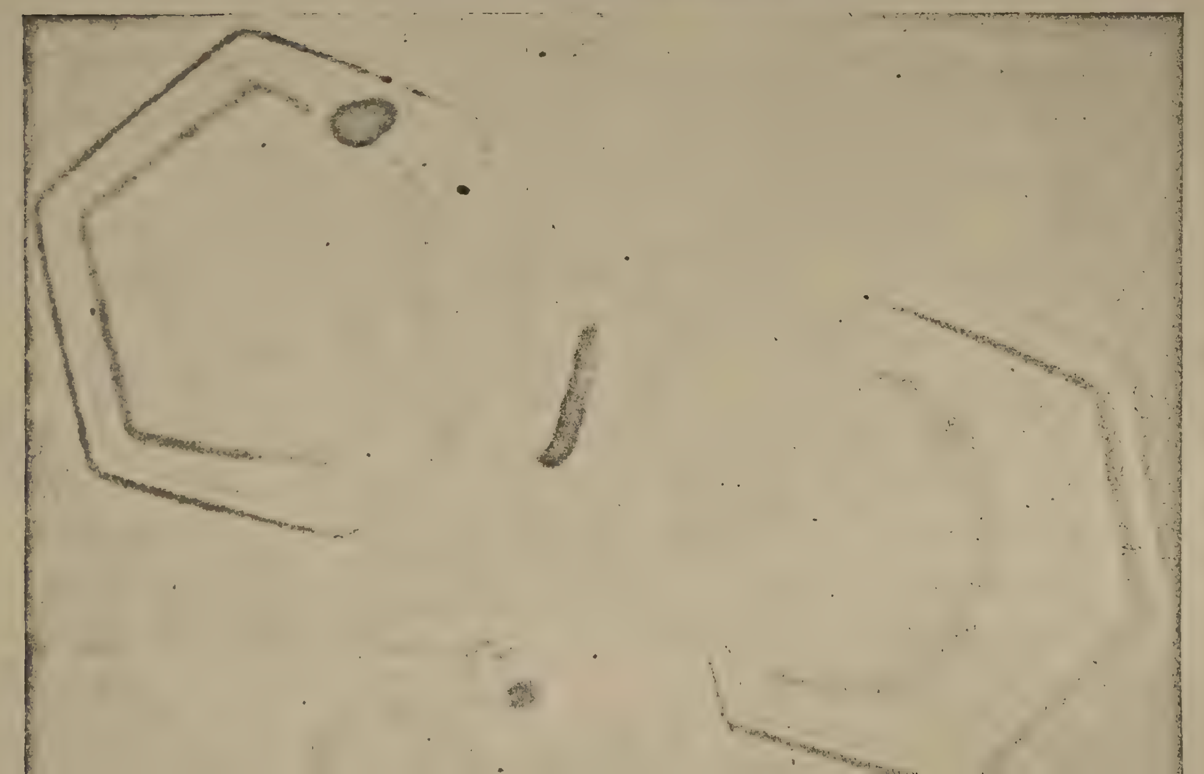


Fig. 6

× 175

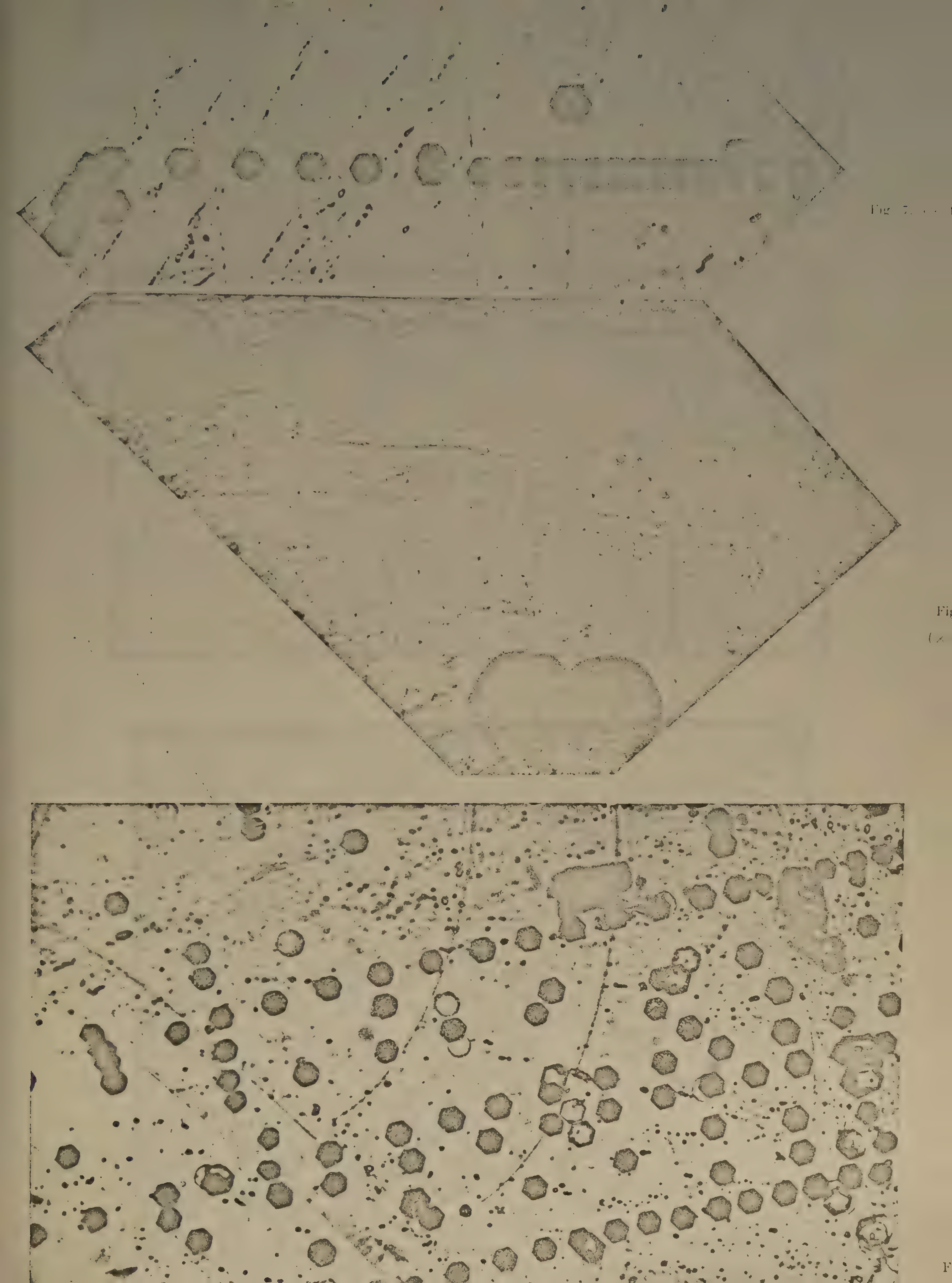


Fig. 7.

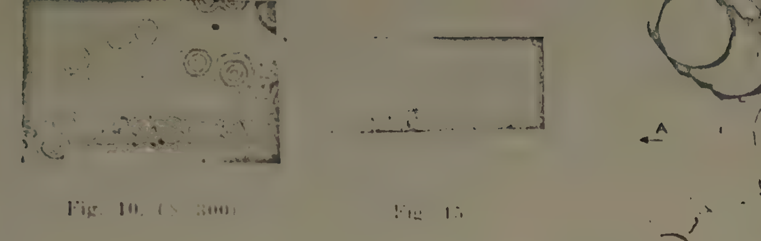


Fig. 10. (× 300)

Fig. 15.

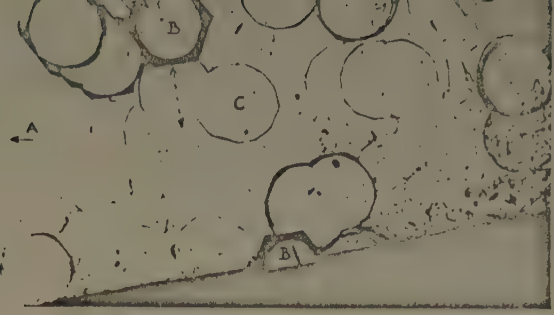


Fig. 13. (× 180)

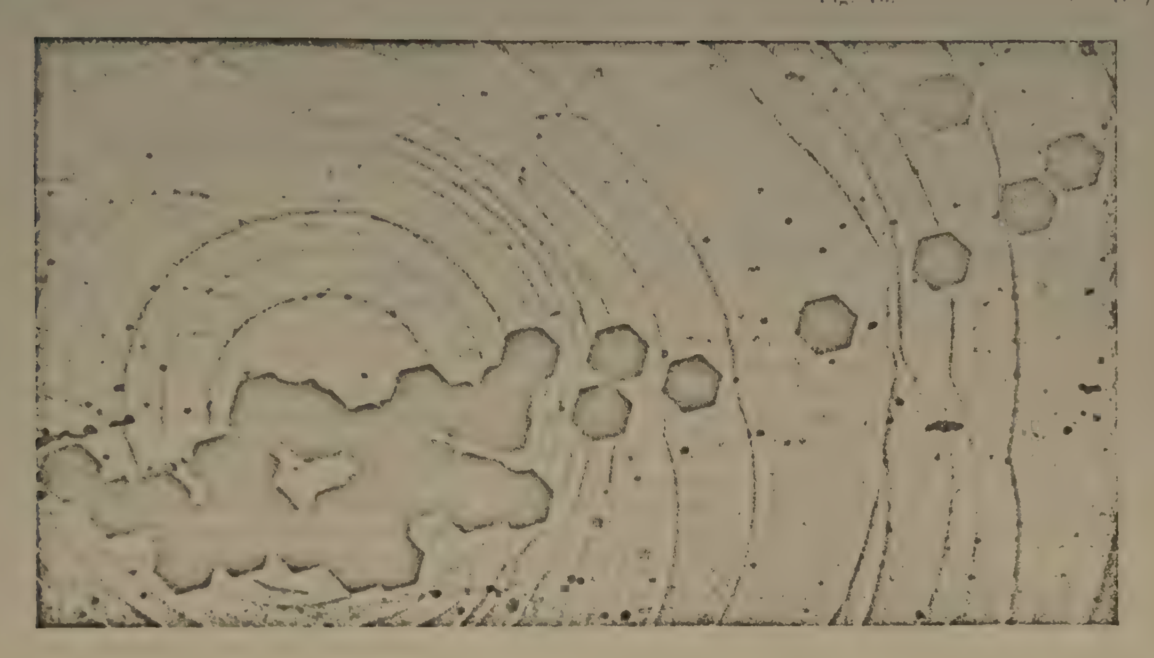


Fig. 11. (× 1300)



Fig. 12. (× 1100)

. — Nous avons aussi corrodé une face très lisse, laquelle aucune figure de croissance n'était ble. Après une corrosion d'à peine vingt minutes, ne température aussi basse que possible, on vait observer la figure 3. Une soixantaine de petites figures (quelques microns) étaient pré-tes, arrangées suivant une ligne en forme de rale, et ceci ne peut être interprété que comme nt la conséquence de l'attaque préférentielle d'un nt de croissance qui a ainsi été rendu visible.

. — La figure 4 montre une trentaine de « cavi-» du type *a*. La figure 2 qui est l'interférogramme ne partie de la rangée I prouve bien qu'elles t très profondes.

ces faits remarquables sont :

) L'arrangement des cavités ; elles se trouvent tes sur des lignes droites, qui sont strictement allèles aux directions *a*, *b*, *c* des côtés de la vité », même si elles sont très éloignées les unes autres (comme K et L). Sur chacune des lignes, a au moins deux puits, sur certaines, il y en a t 9, dont 5 si près l'un de l'autre qu'ils forment canal de dissolution (H et I). Sur la ligne DE, en a quatre qui sont bien isolées ; l'arrangement cavités C, D, F, G est aussi très remarquable. figures ne se trouvent pas seulement sur des nes avec la direction *a*, *b*, *c*, mais aussi sur des oites CF et EG, qui sont perpendiculaires à *b*. plus, il y a une régularité dans les distances. En et, CD = DE = CF et CE = EG = GC = DF. ut le cliché donne l'impression d'une régularité ns l'arrangement et dans les distances des cavités rapport avec la structure de la face du cristal.

) Outre ces figures du type *a* (par exemple A), a sur la figure 4 plusieurs puits du type *b* (par mple B) très peu visibles. La figure 5 montre un its du type *a* et cinq du type *b*. L'arrangement de derniers en forme de spirale est aisément recon-issable. Ceux-ci ont la grandeur des puits du type *a*, is leur profondeur est beaucoup plus petite, comme prouve la figure 6 qui est l'interférogramme de ix figures de ce type (cf. fig. 2) (type *a* : environ nicrons, type *b* : environ 1/2 micron). L'interféro-mme pris avec un objectif peu agrandissant, de face encore très lisse, montrait qu'il y avait beau-ip de fronts de croissance, invisibles au micro-pe et que deux parties de la face, qui ont une petite férence d'orientation, se coupent suivant une ne qui a la direction *b*. Les figures du deuxième pe ne se sont sûrement pas formées selon le méca-me de F. C. Frank (1949). Pourtant, elles semblent es aussi plutôt parsemées. Ceci ne peut s'expliquer e vaguement par l'attaque préférentielle des fronts croissance et peut-être par l'interaction de plusieurs de ces fronts, qui pourraient donner lieu à une concentration de ces petites cavités.

c) Les figures des deux types ont la même forme, donc la même symétrie ; elles sont tournées de trente degrés les unes par rapport aux autres, comme on peut le remarquer sur la figure 4, en comparant par exemple A et B, et surtout sur la figure 5 ; la forme des figures de corrosion dépend de la vitesse de dissolution dans les différentes directions cristallographiques. Il semble qu'il y ait deux groupes présentant six minima de vitesse radiale, et que pour une raison qui nous est inconnue pour le moment les minima qui se révèlent primaires dépendent du type de figure.

Cette rotation n'est pas exceptionnelle.

4. — Les puits du type *a* ne sont jamais disposés d'une manière arbitraire. Souvent, ils se rangent suivant des lignes droites et parallèles à un de leurs côtés, la figure 7 en est un bel exemple : vingt petites figures d'environ 7 microns sont situées sur une droite parallèle à un de leurs côtés. La figure 8 en est un autre ; ici, les puits forment presque tous un canal aux niveaux les plus hauts. Le parallélisme des deux lignes sur la figure 8 est rigoureux. La figure 9 est typique par le fait qu'on a plusieurs de ces lignes parallèles. A notre avis, une certaine régularité dans les distances n'est pas à méconnaître.

La figure 10 est l'interférogramme de plusieurs petites cavités (environ 10 microns) du type *a* et dont la profondeur atteint déjà, malgré leur faible extension latérale, environ 1 micron.

5. — Ces figures, et par conséquent aussi les dislocations de Burgers, se rangent donc souvent suivant des droites dont la direction dépend du réseau cristallin, mais dans certains cas, on peut observer d'autres concentrations ; la figure 11 en donne un exemple. Une cinquantaine de cavités, isolées au début, se sont pour la plupart rencontrées sur les niveaux les plus hauts. Probablement, les cinquante dislocations de Burgers qui ont donné naissance à ces figures, ont toutes collaboré pour engendrer les fronts de croissance d'allure très capricieuse qu'on remarque et qui ne semblent pas attaqués.

6. — Un des exemplaires des cristaux de carbure de silicium examinés présentait une face vicinale. Elle exhibait aussi, après la corrosion, des lignes de cavités strictement droites et parallèles, prouvant l'existence de dislocations de Burgers sur cette face vicinale. La figure 12 en est un exemple. Les figures, comme il le fallait, n'ont aucun élément de symétrie, la face elle-même n'en ayant aucun.

7. — Outre l'image des faces corrodées que nous avons décrites, il y a encore celle de la figure 13 ;

elle peut se présenter après quelques heures de corrosion à de hautes températures. Sur la face, on peut alors remarquer :

a) des puits profonds qui sont occasionnés par les dislocations de Burgers (A : pas sur le cliché) ;

b) des puits du type *d* (par exemple B) ;

c) une multitude de petits puits classiques qui se joignent, mais qui pourtant peuvent former de grandes figures dodécagonales et peu profondes (par exemple C).

La figure 14 est l'interférogramme d'une partie de cette face et le dodécagone est bien visible. Ces directions correspondent aux six minima primaires et six minima secondaires pour la vitesse radiale de dissolution. On peut déduire de la longueur relative des côtés du dodécagone quels sont, pour ces figures, les minima primaires et quels sont les secondaires. On remarque alors sur la figure 13 que les côtés des puits du type A et B sont parallèles à ceux des figures de l'autre type qui correspondent aux minima secondaires. Ceci indique bien qu'une corrosion plus poussée donnerait lieu à deux types de figures différents, tournés de trente degrés l'un par rapport à l'autre. Ces figures dodécagonales se sont probablement formées par l'interaction de figures de corrosion du type ordinaire, leur concentration étant occasionnée par l'interaction des fronts de croissance qui sont attaqués de préférence. Les franges des niveaux plus bas n'ont plus cet aspect polygonal. Ceci prouve que ce n'est qu'après un certain temps qu'un agglomérat de petites figures se comporte comme une seule figure de corrosion et régularise sa forme. Plusieurs de ces dodécagones ont des parois à forte pente jusqu'à une profondeur variant de 0,2 à 1 μ, ensuite les parois ont une inclinaison très faible. Ceci se remarque sur la figure 13 par les lignes noires qui bornent les figures et surtout sur la figure 14 par l'interruption de la frange de la face elle-même (A). Visuellement pourtant, on peut bien observer qu'il y a en réalité trois franges très rapprochées, correspondant à une surface ayant une pente très forte, la profondeur est d'environ 3/4 de micron. Ceci est confirmé par les « franges d'ordre chromatique » d'une de ces figures (fig. 15).

Deux explications sont possibles :

1) la dislocation de Burgers, qui a engendré la figure, change de direction près de la surface, comme c'est certainement le cas pour les figures du type B (fig. 13) ;

2) l'interaction des fronts de croissance provenant des multiples dislocations forme d'avance sur la face un puits en forme d'une terrasse limitée par un mur raide.

8. — La figure 16 représente une très grande cavité très profonde et compliquée, que nous avons pu observer après une attaque très prolongée (5 h.) à haute température dont la figure 17 est l'interférogramme.

Il nous semble qu'il faut postuler ici qu'une ligne de dislocation ayant à peu près la forme de la fig. 29 soit responsable pour la topographie de cette figure. AB et CD donneront lieu à deux cavités qui, à la fin, vont se joindre pour en former une seule, dont le fond sera presque horizontal. EG d'abord et FH ensuite vont donner lieu à deux cavités d'abord séparées, la première finira de nouveau sur une terrasse correspondant avec GI. Les deux parties de la ligne de dislocation peuvent se joindre ici ou après quelques détours, ou bien parcourir tout le cristal pour terminer à une autre face du cristal.

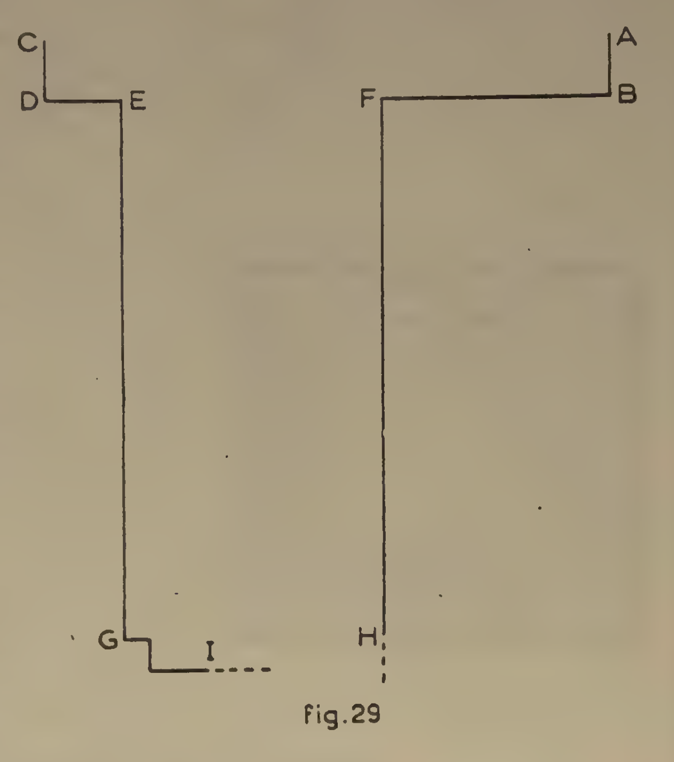


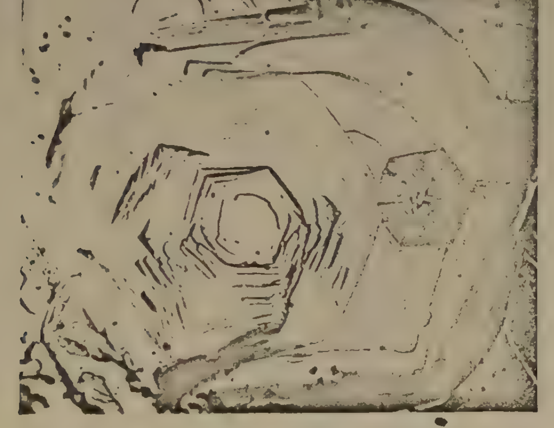
Fig.29

Si d'autres observations prouvent que cette manière de voir est la bonne, la corrosion pourrait se développer comme une technique pour suivre les lignes de dislocations dans le cristal.

La figure 18 nous fait la même impression ; les trois cavités qu'on remarque à l'intérieur de la figure de corrosion primaire ne se trouvent pas au milieu.

Tandis que la forme extérieure montre deux cavités, on en observe trois aux niveaux inférieurs.

Fig. 15. (× 100)



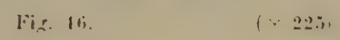


Fig. 16. (× 225)

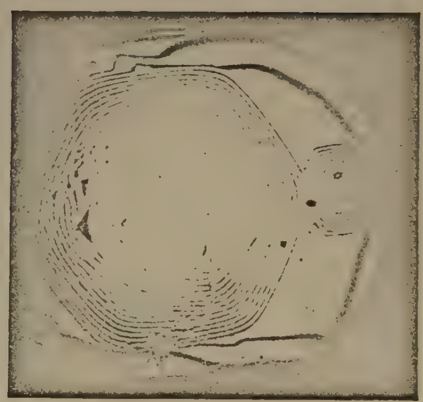


Fig. 17.



Fig. 18. (× 2000)

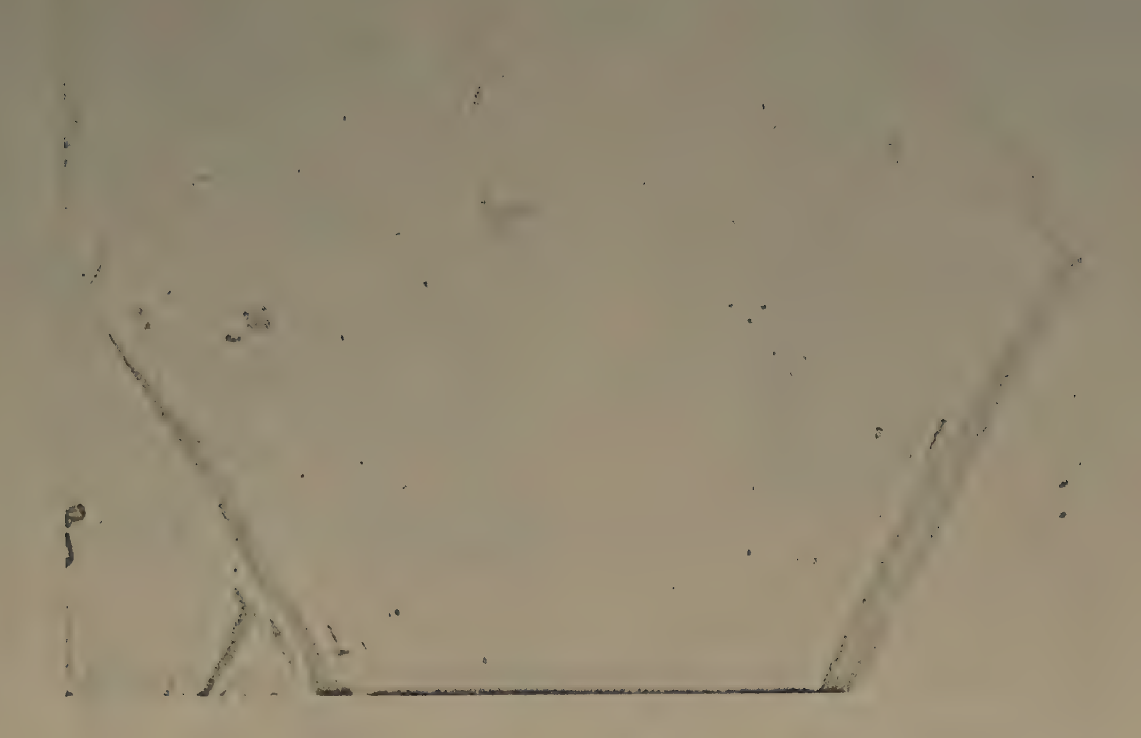


Fig. 19. (× 650)



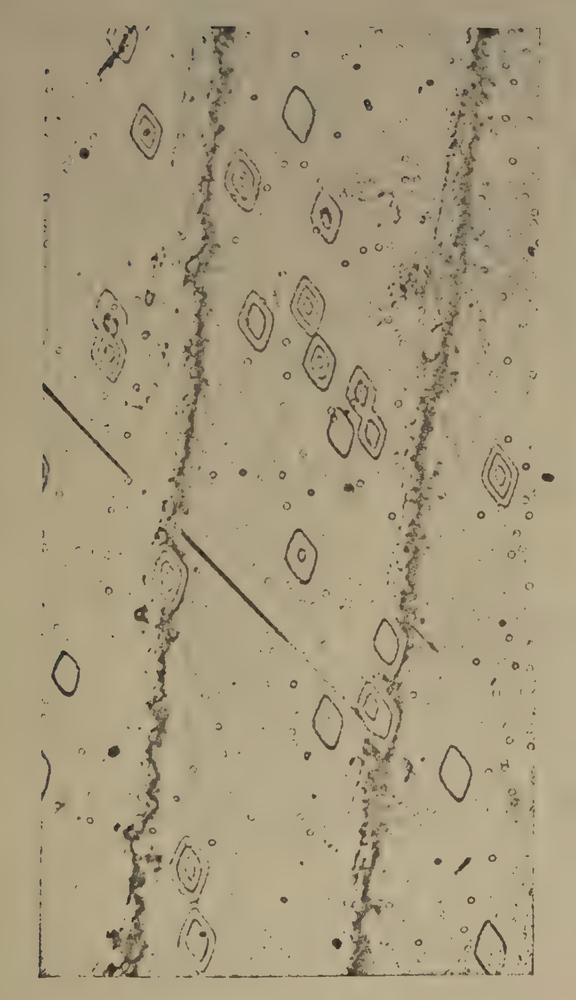


Fig. 20.
(× 100)

Fig. 21.



Fig. 22.

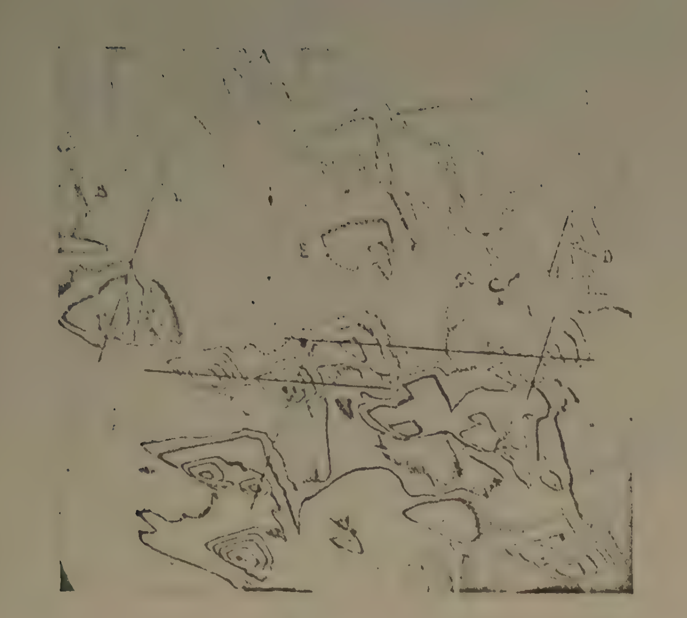


Fig. 23. (× 50)



Fig. 26. (× 110)

Fig. 25. (× 110)



Fig. 27. (× 500)

Ceci peut s'expliquer comme étant la conséquence de la séparation en deux branches d'une des lignes de dislocation.

9. — La figure 19 enfin montre la microstructure d'une cavité. Au milieu, nous avons un dodécagone. Par la différentiation des vitesses dans les différentes directions cristallographiques, six de ces côtés disparaissent, donnant ainsi l'impression de la forme d'une étoile. Le résultat est un hexagone.

3. Figures de corrosion sur les faces de cristaux de topaze.

1. — *Figures sur les faces (001).*

La figure 20 représente l'interférogramme d'une telle face assez bien corrodée. Les franges produites par cette face sont extrêmement sinueuses, indiquant une multitude de points d'attaque. A côté de ceux-ci, il y a également quelques centaines de figures de corrosion plus développées et présentant l'aspect de losanges dont les côtés sont parallèles à $[1\bar{1}0]$, en accord avec la symétrie. Sur un agrandissement, on peut déceler que les plus petits présentent également deux côtés d'un rectangle. La profondeur varie avec les dimensions et est de 0.2 à 0.8 μ en moyenne.

La pente diminue avec la profondeur, comme le prouve très nettement les franges d'ordre chromatique égal reproduites sur la figure 22. Celles-ci prouvent aussi qu'à part les « puits » profonds, il y a une multitude de figures relativement très peu profondes.

La distribution des figures de corrosion sur la face n'est pas si arbitraire qu'on pourrait le croire à première vue.

La figure 21 est un interférogramme d'une région de la face choisie au hasard ; onze figures de corrosion y sont visibles. Les traits flous sont les franges de la face, leur manque de netteté indique, comme nous l'avons signalé plus haut, une attaque générale peu profonde.

Les onze figures de corrosion bien séparées et de profondeur variable sont numérotées. La superficie totale des onze puits n'occupe qu'à peine un centième du champ visible. Pourtant, si on joint les sommets de 2 et 4 par une ligne droite x, cette ligne est parallèle à l'axe b du réseau cristallin. Et, ce qui est plus, 1 et 5, ainsi que 3 et 6, se trouvent sur des lignes i et j, qui, elles aussi, sont parallèles à la même direction. De même, en joignant les sommets de 5 et de 7, de 10 et de 11, on obtient des lignes perpendiculaires aux premières et qui sont donc parallèles à l'axe a du réseau. 2 et 5, 3 et 4, ainsi que 7 et 9, se trouvent sur des lignes c, h, d qui elles aussi sont parallèles entre elles et au vecteur $2b + a$, évidemment pour autant qu'on peut se fier à des mesures sur de si petites figures. La probabilité que cet arrangement provient d'une distribution fortuite des figures est extrêmement petite.

Ce même phénomène se rencontre, comme nous l'avons montré, d'une manière frappante sur le carborundum. Comme ici tous les éléments sont présents pour conclure avec certitude que les figures de corrosion plus développées se forment aux points d'émergence de dislocation hélicoïdale, on peut se baser sur ces données et postuler par analogie que les figures en forme de losange marquent des émergences de dislocations de Burgers sur la face (001) du topaze.

Il est alors probable que ce grand nombre de dislocations ait participé à la croissance selon le mécanisme de F. C. Frank (1949). De l'interaction des fronts de croissance multiples, extrêmement serrés et échappant à l'observation, résulterait une face très lisse, sans grandes pyramides de croissance, et plutôt petite, puisqu'elle s'est accrue à l'aide de beaucoup de dislocations et donc très vite. Et la face corrodée a bien toutes ces caractéristiques.

2. — *Figures de corrosion sur des faces de pyramide.*

Les figures 23 et 24 sont des interférogrammes typiques de ces faces d'un autre cristal de topaze ; 23 d'une partie contenant plusieurs figures de corrosion et 24 d'une partie contenant une seule qui est grande, profonde et compliquée.

L'interférogramme à haute dispersion 23 d'une partie de cette face révèle plusieurs figures de dimensions variables (jusqu'à environ 200 μ), dont la profondeur varie d'environ 0.7 à 2 microns. Les figures n'ont aucun élément de symétrie, comme la face elle-même. Leur forme (voir A) est typique pour la face. Quand deux figures se rencontrent, cette forme est momentanément perdue, mais si l'attaque continue suffisamment longtemps, la figure présente à nouveau sa forme initiale. Les figures C proviennent de deux cavités qui se sont formées à petite distance l'une de l'autre et qui se sont rapidement rencontrées. Ici cependant, la corrosion a cessé trop vite pour que la forme pût redevenir celle du début, c'est-à-dire celle qui effectivement se retrouve dans la frange D du niveau le plus bas.

Les franges produites par ces dénivellations sont capricieuses et ont des élargissements locaux hautement dispersifs. Ceci prouve l'existence de terrasses.

La dispersion des différentes franges des figures de corrosion de 23 indique que d'un côté la paroi latérale est très inclinée et que la pente des autres diffère sérieusement d'un exemplaire à l'autre (par

exemple A et E). La figure B donne une impression anormale : c'est une cavité peu profonde limitée par des parois à pente très forte si on la compare aux inclinaisons des autres cavités ; leur hauteur est de 0.5 microns environ. Une interprétation de la figure B est peut-être possible si on accepte qu'elle est du type *d*, décrit plus haut.

Si on tient compte des résultats des observations faites sur des faces corrodées de cristaux de carbure de silicium, la figure 23 semble indiquer que les cavités présentées sur cette face sont dues à des dislocations hélicoïdales émergentes. Les éléments qui plaident en faveur de cette manière de voir sont :

a) la corrosion ne se manifeste que par des puits qui sont relativement peu nombreux, plutôt distancés, grands et profonds ;

b) il y a une certaine régularité dans leur arrangement comme l'indiquent les lignes que nous avons tracées sur la figure 23 ;

c) la présence de puits comme B (fig. 23), interprétables comme étant du type *d* ;

d) la présence de puits comme C (fig. 23 et 24), dont la topographie compliquée devient naturelle si on accepte que plusieurs dislocations ont engendré plusieurs cavités dont l'individualité persiste aux niveaux les plus bas.

Nous donnerons encore une discussion plus poussée de la figure 24, qui est l'interférogramme d'un bel exemple d'une cavité de ce dernier type. Sa dimension est d'environ 400 microns et sa profondeur atteint presque 3 microns. Si on accepte que cette cavité s'est formée et développée par un mécanisme analogue à celui de F. C. Frank (1949), les franges nous donnent une idée approximative de la progression de la corrosion. Si les conditions de corrosion ne varient pas trop, d'après ce mécanisme, les mêmes figures géométriques se renouvellent toujours à des niveaux plus bas.

En bref, nous entrevoyons la formation de la grande figure compliquée comme suit : cinq dislocations de Burgers qui sortent en A, B, C, D et E (situés sur deux lignes parallèles) ont d'abord engendré cinq figures séparées, dont la forme est celle qui est caractéristique pour la face (voir frange E). Après un certain temps A et B se rencontrent pour former la figure ayant la forme extérieure de la frange F, ensuite les cinq puits se fusionnent pour former une cavité compliquée ayant la forme de la frange G (à comparer à D, fig. 23). Si on suit les franges à partir de F vers l'extérieur, on remarque que l'angle aigu H disparaît à une profondeur d'environ 3/4 micron. C'est de cette manière que la forme initiale est rétablie : la vitesse de dissolution dans les directions indiquées devient plus grande comme le montre l'accroissement de la dispersion des franges. De même, si on suit les franges à partir de G vers l'extérieur, on voit que les deux angles dans la frange G disparaissent à leur tour, plus ou moins rapidement, et que les franges successives de la figure compliquée présentent petit à petit une forme analogue à celle du début. Une sixième figure I, absorbée plus tard, la disturbera de nouveau quelque peu. De tout ceci résultent des parois latérales courbées dont l'intersection peut être capricieuse (K). La topographie compliquée, révélée par l'interférogramme, s'explique donc bien si on accepte que six dislocations de Burgers sont responsables pour six cavités, qui continuent pour ainsi dire à se creuser individuellement aux niveaux inférieurs.

3. — La figure 25 est l'interférogramme d'une partie de la face (021) de topaze. La forme des figures est la mieux illustrée par les très petites figures H, de profondeur environ 0.5 μ, qui ont bien la symétrie de la face elle-même. A part les multiples petites figures, il y en a aussi d'autres beaucoup plus grandes (∼ 40 microns) et plus profondes (jusqu'à environ 2 microns) (F). Vu les conditions géométriques, quelques assemblages de petits puits ne sont révélés que par des disturbations des franges de la face elle-même (A). Celles-ci indiquent que la face présente des gradins. De la même façon, la structure sinueuse des franges des figures de corrosion (aisément reconnaissable sur un agrandissement photographique) prouve que les parois macroscopiques de celles-ci sont en réalité des marches de hauteur appréciable. Outre les cavités séparées, il y en a une multitude de petites, groupées suivant trois directions BC, BD et CE. La ligne BC, très large, s'étend jusqu'à la limite de la face. Les figures oblongues telles que G sont formées par la réunion de plusieurs petites cavités (profondeur environ 0.5 μ), qui, aux niveaux les plus bas, existent séparément, comme l'aspect des franges le prouve. En effet, surtout en G, la frange du niveau le plus bas se décompose en plusieurs points également distants.

Mais ce qui est surtout remarquable, c'est le rapport entre les directions BD, CE et la topographie de la face elle-même. L'inclinaison des franges de celle-ci indique que la partie corrodée de la face est formée par de petites faces vicinales, qui forment entre elles des angles de l'ordre de 5'. BD et CE ne sont autres que des intersections de deux de ces faces. Ceci nous semble un sérieux argument en faveur de l'hypothèse qui dit que les figures de corrosion sont présentes là où des dislocations émergent. En effet, on peut toujours décrire la limite entre deux parties d'un cristal qui sont inclinées l'une par rapport à l'autre à l'aide de dislocations (F. C. Frank, 1950). Cet alignement rectangulaire des figures ne saurait être l'effet du hasard.

Il est pourtant à remarquer que toutes les intersections ne sont pas profondément corrodées (par exemple KL). Nous n'avons pas une explication sûre pour ce phénomène. Nous pouvons seulement remarquer que la région des intersections peut bien être décrite à l'aide de dislocations, mais que seules les hélicoïdales qui émergent dans la face corrodée donnent lieu à des cavités qui se creusent aisément selon le mécanisme de F. C. Frank (1949). Les dislocations d'un autre type pourront probablement être attaquées plus facilement que les parties parfaites de la face, mais il est certain qu'elles ne peuvent pas jouer le rôle d'une dislocation en hélice. Si l'attaque est douce, seules ces dernières vont engendrer des figures de corrosion bien observables, tandis que les premières ne donneront lieu à aucune corrosion, ou à une corrosion certainement beaucoup plus faible et souvent inobservable. La différenciation du type des dislocations d'une intersection à l'autre nous semble une explication possible du fait rapporté plus haut.

L'examen de la face entière nous a persuadé que la topographie à petites faces vicinales ne provenait pas de pyramides de croissance. La plus grande partie de la face, celle que l'interférogramme ne montre pas, ne présente aucune trace de corrosion, sauf en un endroit où il y a aussi deux petites faces vicinales formant un angle très petit et dont l'intersection est également très corrodée.

Les franges du niveau le plus bas ont souvent une forme plutôt compliquée et qui, semble-t-il, dans certains cas, n'est pas fermée (F'). Ceci ne peut s'expliquer que par le fait que les fonds de ces puits sont compliqués. Ces grandes figures F sont probablement formées à l'aide de plusieurs dislocations si près l'une de l'autre que l'interférogramme ne peut pas les séparer.

La figure 26 est l'interférogramme à grande dispersion d'une cavité typique d'une de ces faces. Elle est bien isolée, et la photo ne révèle, à part la cavité, aucune trace de corrosion. L'aspect irrégulier des franges prouve que les parois latérales ne sont pas très régulières.

4. — *Observations de figures de corrosion sur les faces (hko).*

Quelques faces de prisme (*hko*) de cristaux de topaze, que nous avons pu étudier, étaient profondément corrodées. Les figures étaient d'habitude plus grandes, plus profondes et plus régulières que celles présentes sur les autres faces. La régularité dans l'arrangement des figures, que nous avons remarquée auparavant, ne se retrouve pas ici. Les deux types de cavités y sont représentés : celui dont le fond est en terrasse et celui qui finit en pointe.

Les figures 27 et 28 sont les interférogrammes de deux figures typiques.

La figure 27 montre une figure compliquée, grande et profonde (environ 3 microns). Il y a quelques faits remarquables :

a) la forme des franges du niveau le plus bas, comme par exemple B, qui se scinde en des parties distinctes (il y a donc à ce niveau plusieurs cavités séparées). Les franges ne sont pas fermées, ce qui indique que la pente est extrêmement forte d'un côté de la cavité ;

b) la forme compliquée et ouverte des franges A ;

c) l'inclinaison des franges de la face elle-même des deux côtés de la figure de corrosion.

Tous ces faits ne sont nullement surprenants si on accepte que la corrosion a commencé dans une région imparfaite de la face, où la concentration de dislocations de Burgers a donné lieu à plusieurs cavités se développant séparément à des niveaux plus bas.

Dans l'interférogramme 28, nous remarquons spécialement :

a) la forme de la frange A ;

b) l'arrondissement des intersections x et y, pour lequel nous ne voyons pas d'explication plausible.

5. — Nous terminons ce paragraphe par la discussion rapide d'un fait remarquable observé par M. Amelinckx, lors d'une étude interférométrique non publiée des pyramides de croissance sur les faces de cristaux de topaze. Plusieurs de ces figures de croissance admirables, montrent sur les sommets de petites figures de corrosion, tandis qu'il n'y en a pas ailleurs. Ceci devient aisément compréhensible si on admet que ces pyramides de croissance sont engendrées par des dislocations de Burgers et se sont formées à l'aide du mécanisme de croissance de F. C. Frank. Il y aurait alors sûrement à chaque sommet une dislocation de Burgers, où l'attaque a commencé.

4. Conclusion.

Le but de cette étude était d'obtenir quelques renseignements sur la corrosion. Nous avons dû nous contenter souvent d'évoquer des problèmes ou de proposer spéculativement des réponses à certaines questions. En particulier, nous avons voulu examiner si les dislocations de Burgers jouent dans la corrosion le rôle qui est analogue à celui qu'elles ont dans la croissance. Ici, nous pensons que nous pouvons répondre affirmativement.

Note

A la fin de la rédaction de cet article, nous avons eu connaissance d'un article de F. H. Horn (1952), traitant de l'attaque préférentielle des dislocations de Burgers sur les faces $c(0001)$ de carbure de silicium, corrodées dans une mixture de carbonates alkalis fondus. Les résultats obtenus confirment pleinement les nôtres.

Remerciements

J'exprime toute ma reconnaissance à M. le Professeur W. Dekeyser pour ses encouragements et pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude. Je remercie également le Dr S. Amelinckx pour l'aide apportée.

Cette étude fait partie des recherches subsidiées par l'« Institut pour l'encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture ».

Je remercie également M. le Professeur V. Van Straelen, pour le prêt des cristaux de topaze, la « Société d'électrochimie, d'électro-métallurgie et les aciéries électriques d'Ugine » (France) et la « S. A. Morgan » (Bruxelles), pour leur aimable envoi d'échantillons de carbure de silicium.

BIBLIOGRAPHIE

Frank F. C. — *Discus. Farad. Soc.*, 1949, nº 5, 48.
Frank F. C. — *Carnagie Institute of Technology Symposium on the Plastic Deformation of Crystalline Solids*, Office of Naval Research (1950).
Frank F. C. — *Disc. Farad. Soc.*, 1949, nº 5, 78.
Frank F. C. et Read W. T. — *J. Phys. Rev.*, 1950, **79**, 722.
Gevers R., Amelinckx S. et Dekeyser W. — *Naturwiss.*, 1952, **19**, 448.
Gevers R. — *Nature*, 1953, **171**, 171.
Horn F. H., Fullam E. F. et Kasper J. S. — *Nature*, 1952, **169**, 927.
Horn F. H. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 1210.
Lacombe P. — *Bristol Conference on Strength of Solids* (London : *The Phys. Soc.*), 1948, 1947, p. 91.
Read W. T. et Shockley W. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 275.
Shockley W. et Read W. T. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 692.
Tolansky S. — *Multiple Beam Interferometry of surfaces and films*, Oxf. Univ. Press., 1948.
Tolansky S. et Omar M. — *Nature*, 1952, 170, 81.
Tolansky S. et Omar M. — *Phil. Mag.*, 1952 (7), **43**, 750.
Verma A. R. — *Proc. Phys. Soc. B*, 1952, **65**, 806.

ÉTUDE DES OCTANOLS 1 ET 2 AUX ÉTATS LIQUIDE ET SOLIDE

par Madame Renée DALBERT
(Laboratoire de Chimie-Physique)

Manuscrit reçu le 20-3-53 (*)

RÉSUMÉ

Etude expérimentale des propriétés diélectriques de l'octanol-1 et de l'octanol-2 aux états solide et liquide de — 195° C à + 50° C, dans un domaine de fréquence compris entre 80 c/s et 40 Mc/s. Détermination de la fréquence critique de dispersion en fonction de la température, par l'analyse des diagrammes de Cole et Cole ; calcul de la polarisation, du moment dipolaire, des grandeurs énergétiques.

Essai d'interprétation des différents domaines de dispersion observés à l'état solide. Indications sur l'influence de la position du groupement OH sur les propriétés de l'alcool d'après les différences existant entre l'octanol-1 et l'octanol-2.

Nous avons étudié aux états liquide et solide deux alcools, l'un primaire, l'autre secondaire, à même nombre de carbones : l'octanol 1 et l'octanol 2. Nous avons particulièrement recherché les modifications survenant à la fusion. Ce travail faisait en partie suite à une étude bibliographique sur l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus jusqu'ici pour les alcools normaux : méthylique, éthylique, propylique, butylique et octylique [1].

Nous nous sommes proposés de déterminer pour ces alcools les grandeurs caractéristiques de la dispersion diélectrique : constante statique ε_0, constante aux fréquences élevées ε_∞, longueur d'onde critique λ_c, distribution des temps de relaxation τ_c, énergie d'activation $\Delta E^{\neq}$, énergie libre d'activation $\Delta F^{\neq}$, entropie d'activation $\Delta S^{\neq}$.

I. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

Pour faire ces déterminations, il était nécessaire de travailler dans un domaine étendu de températures et de fréquences. L'appareillage réalisé a permis d'opérer dans une bande de fréquences allant de 80 c/s à 40 Mc/s, et de faire varier la température de manière continue de — 50° C à + 50° C. Il était, en outre, possible de faire des mesures à la température de l'azote liquide.

(*) Ce mémoire résume les principaux résultats faisant l'objet d'une partie d'une thèse soutenue à Paris, le 26 janvier 1952.

A. Appareillage de mesure en fonction de la fréquence.

Nous dirons seulement que nous avons utilisé trois ensembles de mesure selon la zone de fréquence, les circuits de mesure étant :

- un pont de Schering de 80 c/s à 12 Kc/s ;
- un pont S.E.L.T. (Société d'études pour liaisons Téléphoniques et Télégraphiques) de 12 Kc/s à 400 Kc/s ;
- un pont Twin-T de la Compagnie General Radio de 600 Kc/s à 40 Mc/s.

Tout cet appareillage est décrit et étudié en détail dans la *Revue Générale d'Electricité* [2].

B. Appareillage de variation de température.

La variation continue de — 50° C à + 50° C était obtenue par une circulation de liquide dans la chemise de la cellule de mesure. La régulation de température était automatique et à ± 0°1 entre 0° et 50° C. Pour les températures comprises entre — 50° C et 0° C, la régulation était manuelle et à ± 1°. La mesure de température de l'échantillon est faite à l'aide d'un couple cuivre-constantan.

C. Cellules de mesure.

Pour toutes les mesures, sauf celles faites à la température de l'azote liquide ou à température variable, nous avons utilisé deux condensateurs cylindriques en laiton doré, dont l'isolant entre les électrodes était en polychlorure de vinyle. La forme de ces cellules était tout à fait analogue à celle utilisée par Smyth [3]. Les capacités utiles de nos deux cellules étaient 10,95 pF et 3,42 pF ; leurs self-inductances, très faibles, de 1,3 et 1,4 × 10^{-8} H, permettaient leur utilisation jusqu'à 40 Mc/s. Leurs contenances respectives étaient 18 et 14 cm³.

Pour la mesure à la température de l'azote liquide, nous avons utilisé une cellule en pyrex à électrodes de platine décrite dans un travail de ce laboratoire [4]. Nous l'avons refroidie à la température de l'azote liquide par immersion dans un vase de Dewar. La self-inductance élevée des connexions de la cellule : 0,45 μH, ne permettait son emploi que jusqu'à 10 Mc/s.

II. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.

Il est indispensable d'étudier des échantillons de pureté très grande et exempts des moindres traces d'eau. Nous avons constaté, en effet, que si la présence d'eau n'affectait pas la courbe de dispersion du corps à l'état liquide et modifiait seulement la conductivité en courant continu, elle pouvait, au contraire, changer de manière importante la dispersion en basse fréquence du corps à l'état solide. Il est impossible d'obtenir des substances de conductivité rigoureusement nulle en courant continu, mais on a pu, du moins pour certaines, atteindre une conductivité de l'ordre de (30×10^{-10}) mho/cm^{-1}.

Octanol-1 : nous avons étudié deux échantillons :

Le premier provenait de la maison anglaise L. Light et Cie, et a été utilisé directement ;

Le deuxième provenait de la maison Verley ; nous lui avons fait subir une bidistillation. A la deuxième distillation, nous avons constaté que les différentes parties recueillies avaient le même indice de réfraction à une unité de la quatrième décimale près, et que, d'autre part, la totalité du distillat passait dans un intervalle de 0,3°. Un essai à la fusion a montré que la température était fixe pendant toute la fusion. Le premier échantillon a servi à toutes les mesures à l'état liquide et aux mesures préliminaires à l'état solide. Le deuxième échantillon a été utilisé pour toutes les mesures à l'état solide. On a vérifié à 25° C, l'identité des courbes de dispersion de ces deux échantillons.

Comme nous ne possédions pas de thermomètres étalonnés, nous ne donnons pas les valeurs exactes des points de fusion et d'ébullition, nous avons obtenu — 17° C et 195° C.

Octanol-2 : la préparation en a été confiée à la maison Merka, à partir d'un octanol fourni par la maison Verley. Les principaux stades de cette préparation étaient : transformation de l'alcool en aluminates et séparation des aluminates par plusieurs distillations sous vide. Les aluminates présentent, en effet, l'avantage de bouillir à des températures très différentes selon qu'ils proviennent de l'alcool primaire, secondaire ou tertiaire. Or, l'octanol-2 a, en particulier, des caractéristiques très voisines de celles de l'heptanol-1.

Malgré ces précautions, la fixité des points caractéristiques était moins bonne que pour l'octanol-1.

t_e = 178°2, — 179°2 sous 767,4 mm de mercure.

t_f = — 37°, — 37°5.

$n_D^{20°7} = 1,42506$.

III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Nous nous sommes servis, en général, de la cellule de capacité utile de 3,12 pF. Nous n'avons pu utiliser l'autre cellule de capacité utile 10,95 pF que pour les mesures à 50° C. Aux autres températures, les capacités obtenues étant assez élevées, les conductances qui les accompagnent se trouvaient en dehors de la bande de mesure du pont Twin-T. On a vérifié l'identité des résultats obtenus avec les deux cellules, toutes choses égales d'ailleurs.

Nous donnons dans les courbes ci-contre, les valeurs de ε' et de ε'' en fonction de la fréquence à différentes températures ; sauf indication contraire, ces valeurs sont toujours fournies par des séries d'expériences à température fixe et fréquence variable.

Les valeurs de ε'' données correspondent toujours à la différence entre la valeur mesurée et ε''_σ ; on appelle ε''_σ la valeur de ε'' due à la conductivité de l'échantillon en courant continu. Celle-ci était déterminée par l'un des deux procédés suivants : lecture directe, sur un microampèremètre ou un galvanomètre, du courant passant dans l'échantillon sous une tension connue, ou extrapolation à la fréquence nulle des valeurs de conductances mesurées sur les ponts en basse fréquence. Cette valeur de ε''_σ ne joue un rôle appréciable que dans la partie basse fréquence de la dispersion, car ε''_σ diminue comme l'inverse de la fréquence.

A) Etat liquide.

Sur les figures 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part, nous représentons en traits pleins les courbes de ε' et ε'' pour l'octanol-1 et l'octanol-2. Celles-ci ont l'aspect classique de courbes de dispersion dipolaire dans la zone métrique.

B) Etat solide.

Les courbes correspondantes sont tracées en traits coupés sur les figures citées ci-dessus. Les mesures, à l'état solide, se sont révélées beaucoup plus délicates qu'à l'état liquide, pour les deux raisons suivantes :

1) Elles doivent être effectuées à des températures très inférieures à la température ambiante et il y a de sérieux risques de condensation de vapeur d'eau lorsqu'on réintroduit de l'alcool dans la cellule pour compenser la contraction à la solidification. La cellule a été modifiée en conséquence. On a, du reste, toujours vérifié, par mesure de l'indice de réfraction, que l'échantillon soumis à l'expérience avait bien

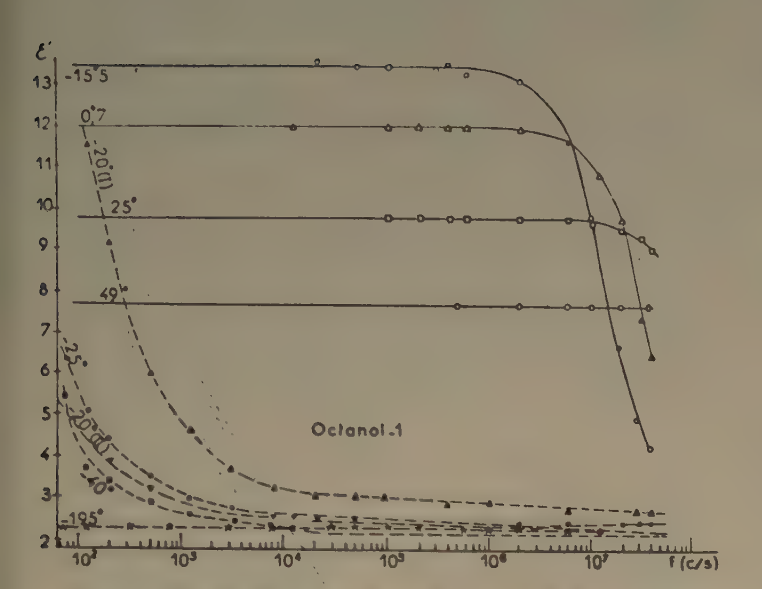


Fig. 1. — Variation de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'octanol 1 à l'état liquide et à l'état solide.

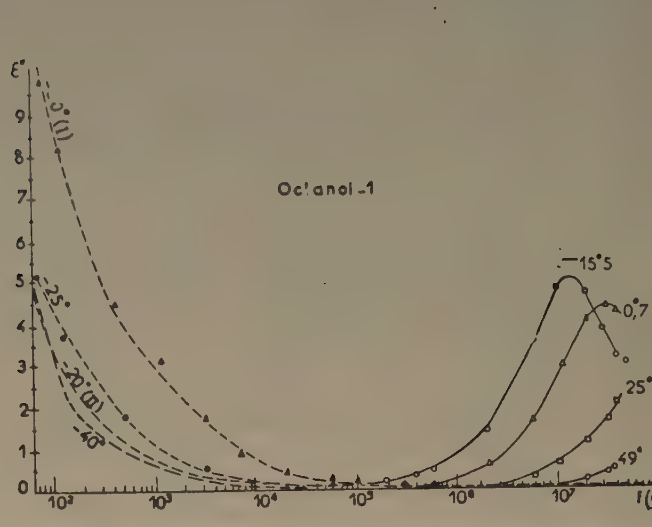


Fig. 2. — Variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'octanol 1 à l'état liquide et à l'état solide.

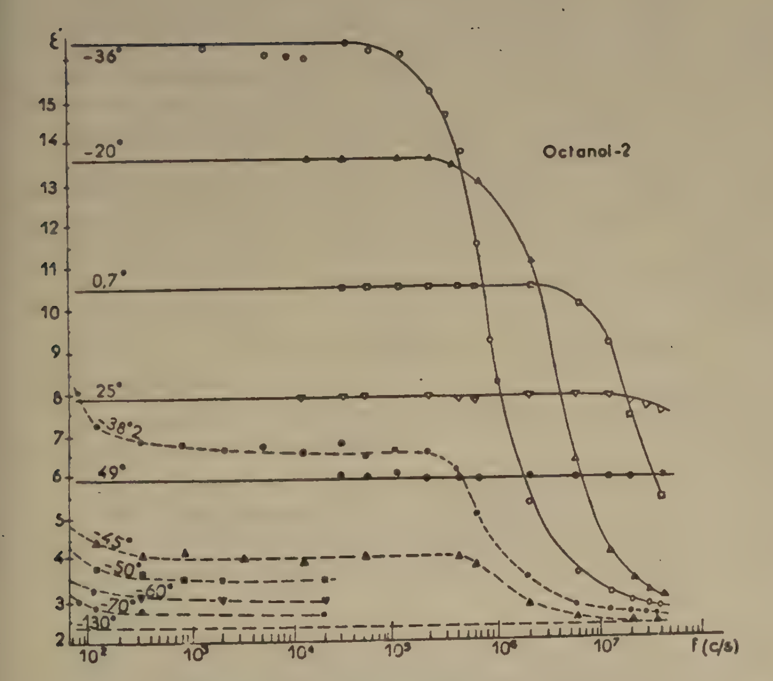


Fig. 3. — Variation de la partie réelle de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'octanol 2 à l'état liquide et à l'état solide.

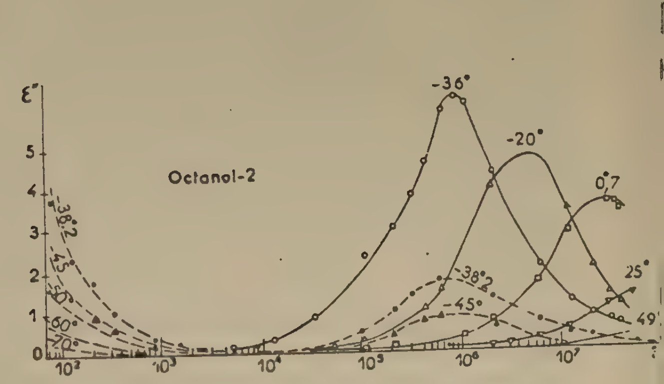


Fig. 4 — Variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour l'octanol 2 à l'état liquide et à l'état solide.

conservé la même composition que l'échantillon initial. On a dû aussi enduire de graisse de silicone le socle isolant de la cellule pour éviter que, par condensation, un film d'eau ne réunisse les deux électrodes et ne provoque tout à coup des pertes supplémentaires.

2) La congélation se faisant dans la cellule, il faut être sûr que l'on obtient bien un échantillon homogène et complètement solidifié. Pour cette raison, on réglait la circulation de manière que la congélation se fasse lentement et l'on abaissait la température de l'échantillon jusqu'à une dizaine de degrés au-dessous du point de fusion avant de revenir à la température désirée. On a constaté en effectuant ces congélations que l'octanol-2 présentait facilement une surfusion, contrairement à l'octanol-1, et qu'en outre, sa chaleur de fusion était très supérieure à celle de l'octanol-1.

Pour être assurés de la bonne stabilité de l'échantillon, nous avons toujours, et sur chaque pont, refait la première mesure obtenue après avoir effectué la dernière, et nous n'avons tenu compte des résultats que si l'on observait une bonne coïncidence, aux erreurs d'expérience près.

Voyons maintenant les résultats obtenus sur les deux alcools.

Octanol-1.

Nous avons dit plus haut que l'ampleur de la conductivité en courant continu pouvait faire varier considérablement l'ampleur de la dispersion à très basse fréquence. Pour l'octanol-1, dont la conductivité très grande au début (7×10^{-8} mho/cm^{-1}) à la température ambiante a été abaissée à (50×10^{-10}) par application d'un faible champ électrique continu pendant un grand nombre d'heures, nous avons obtenu des courbes d'amplitude différente à une même température. Aussi, donnons-nous deux courbes pour la mesure effectuée à — 20° C :

- une courbe I correspondant à la conductivité maximum ;
- une courbe II correspondant à la conductivité minimum.

Les courbes à — 25° C et à — 40° C correspondent à la conductivité maximum.

Nous avons, en outre, effectué une mesure à — 19° C uniquement sur le pont Twin-T, ceci dans le but de vérifier la légère indication à — 20° C d'un deuxième domaine de dispersion de très faible amplitude, situé aux mêmes fréquences que la dispersion dipolaire du liquide juste au-dessus du point de fusion.

A — 19° C, c'est-à-dire deux degrés au-dessous du point de fusion, on a pu constater une dispersion extrêmement nette, mais son amplitude est considérablement diminuée à — 20° C.

A — 195° C, la valeur de ε' est sensiblement constante en fonction de la fréquence : 2,16 à 80 c/s ; 2,10 à 10 Mc/s ; ε'' ne vaut que quelques millièmes.

Octanol-2.

Sa conductivité faible et constante est de l'ordre de 30×10^{-10} mho/cm^{-1} à la température ambiante. Nous avons effectué deux mesures à température fixe — 38°2 C et — 45° C. Nous avons trouvé dans les deux cas deux dispersions : l'une à basse fréquence, l'autre dans la zone de dispersion trouvée à l'état liquide au-dessus du point de fusion. Pour les températures inférieures ou égales à — 50° C, nous avons dû utiliser la cellule à cylindres de platine et nous avons alors fait varier la température depuis — 195° C jusqu'à — 30° C. Nous donnons les résultats de cette étude dans la figure 5. Nous avons seulement effectué des mesures à des fréquences inférieures à 12.000 c/s, zone d'étude la plus intéressante dans ce cas. Signalons que cette expérience est faite à température ascendante, l'échauffement a d'abord été rapide de — 185° C à — 75° C (deux heures), puis dans la zone véritable d'étude, nous avons ralenti considérablement la vitesse de montée de la température :

1° par 7 minutes de — 75° à — 40° C.

2° par 5 minutes de — 40° à — 30° C.

Nous avons comparé les résultats ainsi obtenus à ceux donnés par les mesures à température fixe. Le recoupement est excellent pour les valeurs de ε'. Les valeurs mesurées de ε'' sont toujours plus élevées dans l'expérience à température variable, et d'autant plus que la fréquence est plus basse. Ceci tient à ce que la conductivité de l'échantillon — peut-être par suite de la congélation — est plus forte pour cette expérience, comme le montre du reste une mesure de conductivité à température ambiante. Nous avons donc dû recalculer ε''_σ pour réajuster les courbes à — 50° C, — 60° C et — 70° C dans la figure 4. La valeur limite de ε' atteinte pour toutes les fréquences à — 195° C est 2,52. Sur la figure 5, nous avons représenté $\varepsilon''_m = \varepsilon'' + \varepsilon''_\sigma$.

C'est en raison de l'existence du terme ε''_σ que toutes les courbes de ε''_m augmentent rapidement au-dessous du point de fusion, puis atteignent une valeur de palier après le point de fusion ; ceci est très net sur la courbe de ε''_m pour 12.000 c/s.

(*) Après la mise sous presse, nous avons eu connaissance des résultats de B. V. Hamon et R. J. Meakins, *Austr. J. of. Sc. Res.*, *A*, 1952, 5, p. 671. Compte tenu des conductivités respectives des échantillons, leurs résultats en ε' et ε'' concordent avec les nôtres (— 20° C, courbe II).

Nous avons choisi, pour étudier la fusion, les fréquences de 12.000 c/s et 320 c/s pour les raisons suivantes :

a) Aux fréquences inférieures à 320 c/s, les pertes étaient trop grandes pour être mesurables sur le pont de SCHERING à toutes les températures.

b) Nous nous sommes arrêtés à 12.000 c/s, fréquence maximum du pont de SCHERING, car les mesures à température fixe ont montré que cette fréquence se trouve à peu près au milieu du palier séparant les deux domaines de dispersion ; ceci se retrouve dans les mesures à température variable par le très faible écart en ε′ entre les points à 12.000 c/s et 2.000 c/s (pour plus de clarté, nous n'avons pas dessiné les courbes en ε′ à 800 c/s et 2.000 c/s). Nous avons donc pu obtenir, en fonction de la température, la valeur du palier commun aux deux dispersions et déterminer les amplitudes respectives de ces deux dispersions.

Au-dessus du point de fusion, toutes les courbes de ε′ doivent se confondre en une seule, puisqu'il n'existe pas dans le liquide de dispersion à basse fréquence. Le raccord semble pratiquement se faire à — 37° C entre les courbes à 320 c/s et à 12.000 c/s.

Notons que la courbe de ε′ à 12.000 c/s n'atteint son maximum qu'à — 34° C, alors que le point de fusion est — 37° C.

La valeur de ε′ est, en outre, toujours inférieure d'environ une unité à celle donnée par les mesures à température fixe à l'état liquide.

Ce léger décalage a probablement pour cause l'inhomogénéité de l'échantillon.

IV. DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Nous pouvons dire, d'une manière générale, que les deux alcools à l'état liquide présentent de très grandes analogies. A l'état solide au contraire, ils ont un comportement nettement différent.

A) Etat liquide.

1. DIAGRAMME DE COLE ET COLE.

Le point de départ de toute notre analyse est l'établissement et l'interprétation du diagramme de COLE et COLE ([5]). Ce diagramme consiste en la représentation à la même échelle de ε″ en fonction de ε′. Nous avons précisé ailleurs ([6]) l'intérêt de cette représentation.

Sur les figures 6 et 7, nous avons tracé ce diagramme pour les deux alcools, à toutes les températures où ils ont été étudiés à l'état liquide.

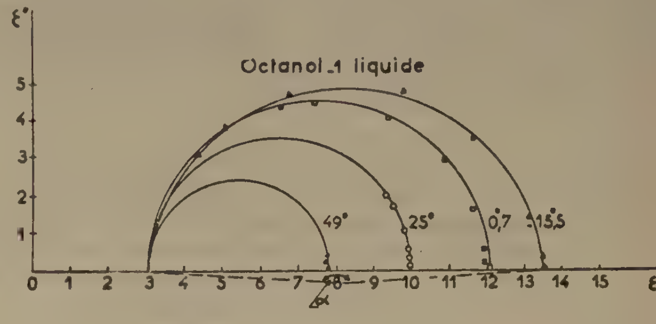


Fig. 6. — Diagramme de COLE et COLE pour l'octanol 1 liquide.

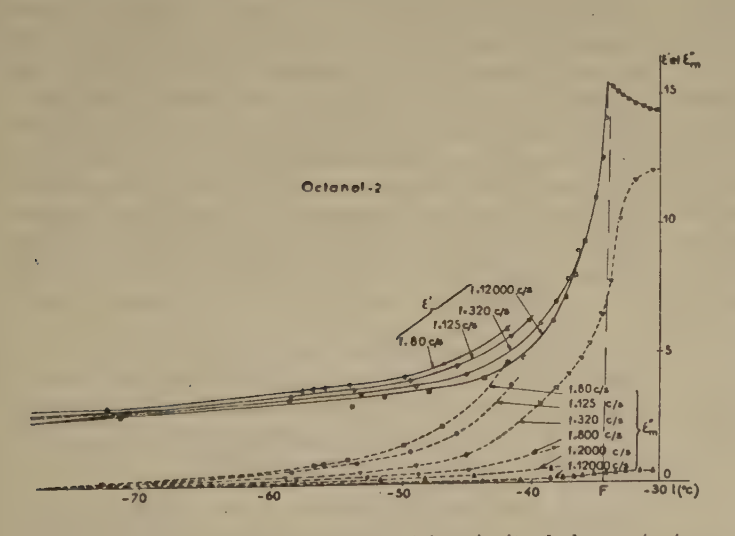


Fig. 5. — Variation des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique pour l'octanol 2 en fonction de la température.

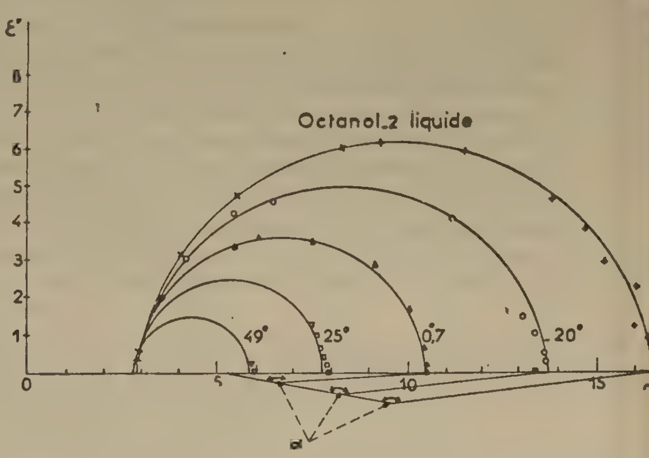


Fig. 7. — Diagramme de COLE et COLE pour l'octanol 2 liquide.

a) A toutes ces températures, les points expérimentaux se placent remarquablement bien sur des arcs de cercle, la précision du tracé est très grande pour les expériences effectuées à des températures supérieures à 0°, car, dans ces conditions, la régulation de température est faite à ± 0°1 C.

b) Selon la température, le domaine de fréquences étudié couvre une fraction plus ou moins importante de la zone de dispersion, ce qui entraîne une précision variable dans la détermination du centre du cercle et par suite des valeurs de ε_∞ et f_c. Rappelons que ε_0 et ε_∞ sont donnés par les intersections des arcs de cercle avec l'axe des ε', et f_c est la fréquence pour laquelle ε'' est maximum.

Pour l'octanol-1, la détermination de ε_∞ est faite sans aucune incertitude à 0°7 et — 15°5 C, pour l'octanol-2 à 0°7, — 20° et — 36° C. Pour ces deux alcools, on détermine ainsi une valeur de ε_∞ *indépendante de la température aux erreurs expérimentales et graphiques près.*

D'autre part, on représente très bien les points expérimentaux des températures plus élevées, en adoptant cette même valeur de ε_∞.

On trouve ainsi :

$$\varepsilon_\infty = 3{,}10 \text{ pour l'octanol-1.}$$

$$\varepsilon_\infty = 2{,}80 \text{ pour l'octanol-2.}$$

Ces deux valeurs de ε_∞ sont nettement supérieures aux carrés des indices de réfraction, respectivement : 2,01 et 2,03 ; il existe donc au moins une autre bande de dispersion ayant pour valeur de palier supérieur ε_∞. Cette zone de dispersion a du reste déjà été indiquée expérimentalement pour l'octanol-1 [12]. La quasi-constance de ε_∞ avec la température autorise à penser que le deuxième domaine de dispersion correspond à une polarisation initiale indépendante de la température et serait donc lié à un autre mécanisme que le premier. Il faut, toutefois, énoncer cette conclusion avec prudence, car la dépendance du deuxième domaine par rapport à la température pourrait être masquée dans nos expériences, en raison du faible écart des valeurs extrêmes de ε' pour cette deuxième zone de dispersion. Celui-ci est, en effet, vraisemblablement de l'ordre de 0,7 pour l'octanol-1 et de 0,4 pour l'octanol-2.

c) Dans le cas de l'octanol-1, tous les arcs de cercle, sauf celui qui correspond à — 15° 5 ont leur centre sur l'axe des ε'. Il n'y a donc pas, pour l'octanol-1, sauf à des températures très proches du point de fusion, de distribution des temps de relaxation.

Au contraire, pour l'octanol-2, on observe une distribution des temps de relaxation à toutes les températures plus basses que 25°. Les centres successifs semblent du reste s'aligner.

La molécule d'octanol-2 a une forme moins éloignée de la sphère que celle de l'octanol-1, c'est pourtant elle qui présente à des températures plus éloignées du point de fusion, une distribution des temps de relaxation. Ce fait est en contradiction avec les observations de SMYTH [7] sur la corrélation entre la forme sphérique et la distribution des temps de relaxation.

Résumons, dans le tableau ci-dessous, les valeurs de ε_0, ε_∞, f_c et α déterminées par l'étude du diagramme de COLE et COLE.

TABLEAU I

Octanol-1					Octanol-2				
t(°C)	ε_0	ε_∞	f_c(Mc/s)	α(°)	t(°C)	ε_0	ε_∞	f_c(Mc/s)	α(°)
49°	7,80	3,10	380	180	49°	5,93	2,80		180
25°	9,85	3,10	117	180	25°	7,85	2,80	135	180
0°7	12,00	3,10	31,5	180	0°7	10,50	2,80	25	170
— 15°5	13,40	3,10	14,5	171					
					— 20°	13,70	2,80	3,88	168
					— 36°	16,50	2,80	0,78	166

Dans le cas de l'octanol-1, la variation de ε_0 avec la température est linéaire ; pour l'octanol-2, au contraire, ε_0 augmente beaucoup plus rapidement quand la température s'abaisse, que ne le comporterait une variation linéaire.

2. POLARISATION ET MOMENT DIPOLAIRE.

a) *Calcul de la polarisation P.* Pour ce calcul, la question se pose de savoir quelle formule prendre pour calculer P à partir de la constante diélectrique. Les alcools étudiés étant en phase condensée, il semble indiqué de considérer le champ interne d'ONSAGER plutôt que celui de LORENTZ. En outre, les alcools contenant le groupement OH forment des groupes de molécules associées par liaison hydrogène, et l'on a montré que dans ce cas la formule d'ONSAGER ne s'applique que sous la forme généralisée de KIRKWOOD [8].

Nous avons toutefois calculé également la polarisation selon la formule de DEBYE (champ de LORENTZ). Nous appellerons :

P_D la polarisation calculée d'après l'expression de DEBYE [9].

P_O la polarisation calculée d'après l'expression d'ONSAGER.

La formule de DEBYE s'écrit :

$$P_D = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}\frac{M}{d} = P_e + P_a + \frac{4\pi N_0}{3}\frac{\mu^2}{3kT}$$

La formule de KIRKWOOD s'écrit :

$$P_O = \frac{(\varepsilon_0 - 1)(2\varepsilon_0 + 1)}{9\varepsilon_0}\frac{M}{d} = P_e + P_a + \frac{4\pi N_0}{3}\frac{\mu^2 g}{3kT}$$

ε_0 est la constante statique, M la masse moléculaire ici 130,23, d[10] la densité du corps à la température de mesure T° K, N_0 le nombre d'AVOGADRO, k la constante de BOLTZMANN, μ le moment dipolaire, g un paramètre de corrélation dont la valeur est une mesure de l'action d'empêchement d'une molécule sur ses voisines. La quantité définie théoriquement [8] est $g\mu$ qui représente la somme du moment moléculaire et du moment induit par une molécule dans la région sphérique qui l'entoure et à l'extérieur de laquelle on peut considérer que la constante diélectrique locale a la valeur macroscopique. P_e et P_a sont les polarisations électroniques et atomiques ; l'ensemble $(P_e + P_a)$ représente donc la part de P qui est indépendante de la température.

Sur la figure 8, nous avons tracé pour chaque alcool les courbes de P_D et P_O en fonction de $\frac{1}{T}$.

Si nous comparons d'une part les courbes de P_D des deux alcools, et de l'autre les courbes correspondantes de P_O, nous constatons dans les deux cas qu'à l'approche du point de fusion, la polarisation de l'octanol-1 semble beaucoup plus près d'atteindre une limite que celle de l'octanol-2. Près du point

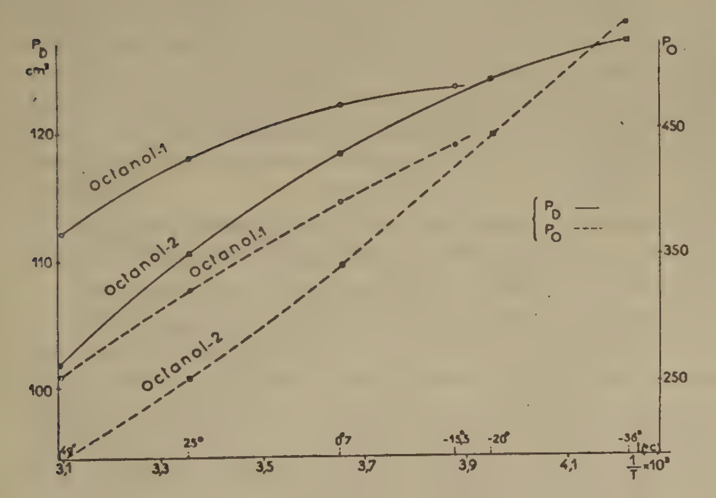


Fig. 8. — Variation en fonction de la température des polarisations calculées selon DEBYE et selon ONSAGER.

de fusion, P_D pour l'octanol-1 reste voisin de 121, alors que la courbe de P_D pour l'octanol-2, bien que s'aplatissant, ne semble devoir avoir une asymptote que quelques dizaines de degrés plus bas. Pour les courbes de P_O, on ne peut, même pour l'octanol-1, parler de l'approche d'une limite, mais il reste vrai que la variation de P_O avec 1/T s'accélère pour l'octanol-2 au voisinage du point de fusion, alors qu'elle se ralentit pour l'octanol-1.

*Il semble donc que le point de fusion corresponde à un état beaucoup plus défini pour l'octanol-*1 *que pour l'octanol-*2.

Cette constatation sera reprise ultérieurement.

b) *Calcul du moment dipolaire* μ. Nous allons calculer μ en appliquant la formule de DEBYE, puis celle d'ONSAGER.

Dans ces deux calculs, il faut attribuer une valeur à $P_e + P_a$ et pour cela deux solutions sont possibles. On peut, comme on le fait couramment, écrire :

$$P_{\infty D} = P_e + P_a = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d} \text{ dans le calcul de DEBYE}$$

$$P_{\infty O} = P_e + P_a = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{9n^2}\frac{M}{d} \text{ dans le calcul d'ONSAGER,}$$

ou bien effectuer le même calcul en remplaçant n^2 par ε_∞. La quasi-constance de ε_∞ avec la température, signalée au § 1, semble indiquer que P_∞ doit être calculée d'après ce dernier procédé. Nous désignerons cette grandeur par P'_∞.

α) Calcul par la formule de DEBYE

Dans le tableau II, nous donnons pour les deux alcools les valeurs de μ_D et μ'_D calculées d'après la formule de DEBYE en utilisant soit $P_{\infty D}$, soit $P'_{\infty D}$.

Nous posons :

$$P_{\infty D} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{M}{d}$$

$$P'_{\infty D} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}\frac{M}{d}$$

L'examen de ce tableau suggère trois remarques :

1) Les valeurs de μ_D et plus encore celles de μ'_D ainsi calculées sont indépendantes de la température.

2) On obtient pour les deux alcools la même valeur moyenne de μ'_D, alors qu'il existe une différence de 0,1 entre les moyennes de μ_D.

3) La valeur de μ'_D ainsi calculée, unique pour les deux alcools, est pratiquement identique à la valeur du moment dipolaire déterminée dans les

Tableau II

Octanol-1 $P_{\infty D} = 40,7$; $P'_{\infty D} = 64,0$			
t°C	P_E (cm³)	μ_D (Debye)	μ'_D (Debye)
49°	112,2	1,94	1,60
25°	118,1	1,95	1,63
0°7	122,0	1,91	1,615
— 15°5	123,3	1,87	1,60

Octanol-2 $P_{\infty D} = 40,6$; $P'_{\infty D} = 57,5$			
t°C	P_D (cm³)	μ_D (Debye)	μ'_D (Debye)
49°	101,8	1,80	1,53
25°	110,9	1,85	1,615
0°7	118,3	1,87	1,65
— 20°	124,0	1,86	1,66
— 36°	126,9	1,83	1,64

solutions diluées des alcools ou dans les gaz. Cette valeur varie selon les auteurs entre 1,60 et 1,70 Debye (tables de ε et μ de Debye et Sack, 1937 et 1939).

Cette triple constatation, toujours plus favorable à μ'_D, semble pleinement justifier l'utilisation de ε_∞ dans le calcul de P_∞. En outre, la valeur absolue de μ'_D obtenue, en complet accord avec celle des gaz, semblerait affirmer la validité de la formule de Debye pour les octanols. Mais cette hypothèse aurait besoin d'être soutenue par un grand nombre de résultats expérimentaux.

Nous avons toutefois essayé de faire le même calcul pour les quatre premiers membres de la série des alcools normaux (1) en utilisant les données rassemblées. Dans tous ces cas, la valeur du palier inférieur ε_∞ est très incertaine, mais il semble assuré que les valeurs de μ ainsi calculées sont nettement trop basses, se situant entre 1,15 et 1,30 Debye.

Par contre, nous avons refait ce calcul sur des données relatives à l'heptanol-1 et à l'hexanol-1 obtenues dans ce laboratoire, dans des conditions expérimentales identiques aux nôtres, par Mlle Oppenheim (11) et Mme Reinisch. Nous avons trouvé 1,54 D pour l'heptanol-1 et 1,50 D pour l'hexanol-1. De même, en utilisant des mesures de Girard et Abadie (12), nous avons trouvé 1,66 D pour l'alcool décylique.

Tous ces nombres restent à peu près en accord avec les moments donnés par Debye et Sack.

Ceci suggère que la formule de Debye ne serait valable, pour le calcul du moment dipolaire, que pour des alcools (liquides) à nombre de carbones assez élevé, où le groupement polaire OH se trouve dilué dans les groupes CH_2. Mais les données expérimentales actuelles ne suffisent pas pour faire de cette hypothèse une certitude.

Par contre, dans les alcools à chaîne courte, les interactions entre groupements OH sont représentées dans la théorie de Debye (formule de Lorentz) par un champ cristallin qui gêne la rotation et diminue le moment apparent.

β) Calcul par la formule d'Onsager.

Dans le tableau III, se trouvent pour les deux alcools les valeurs $\mu_0^2 g$ et $\mu_0^2 g'$, déduites de la formule de Kirkwood en utilisant $P_{\infty 0}$ et $P'_{\infty 0}$ définies par :

$$P_{\infty 0} = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{9n^2} \frac{M}{d}$$

$$P'_{\infty 0} = \frac{(\varepsilon_\infty - 1)(2\varepsilon_\infty + 1)}{9\varepsilon_\infty} \frac{M}{d}$$

Le calcul des polarisations permet ici seulement de déterminer $\mu_0^2 g$, le calcul de μ_0 se fait à partir de ε_0 et n, selon la formule d'Onsager (13) :

$$\mu_0 = \frac{2\varepsilon_0 + 1}{2\varepsilon_0 + n^2} \frac{n^2 + 2}{3} \mu_v$$

μ_v est le moment dipolaire de la molécule dans le vide, la valeur expérimentale approchée est celle du moment dipolaire dans les gaz.

Onsager considère, en effet, l'induction du dipôle sur le milieu environnant, celui-ci réagit à son tour sur le dipôle en augmentant son moment. Dans ces conditions, en phase condensée, la substance dipolaire a un moment plus élevé qu'en phase gazeuse ; ce moment dépend de ε_0 donc de la température. Nous donnons dans le tableau III, la valeur de μ_0 ainsi calculée et les valeurs de g et g' déduites de $\mu_0^2 g$ et $\mu_0^2 g'$. Nous prenons pour μ_v : 1,65 D, valeur moyenne de μ dans les tables de Debye et Sack.

Sur la figure 9, nous avons tracé les courbes de g et g' pour chaque alcool en fonction de $\frac{1}{T}$. Nous obtenons des courbes analogues à celle établie pour l'alcool éthylique (14).

L'utilisation de P_∞ ou de P'_∞ n'introduit aucun changement significatif dans l'allure des courbes. Il

est remarquable que les valeurs obtenues pour l'octanol-2 soient nettement inférieures à celles obtenues pour l'octanol-1. La position latérale de la fonction OH est donc défavorable à la liaison hydrogène.

TABLEAU III

Octanol-1 $P_{\infty 0}$ = 45,5 ; $P'_{\infty 0}$ = 84

t°C	μ_0 (u.e.)	P_0 (cm³)	$\mu_0^2 g$	$\mu_0^2 g'$	g	g'
— 49°	2,08	260	11,35	9,32	2,61	2,15
25°	2,12	327,5	13,82	11,92	3,07	2,65
0°7	2,13	396	15,75	13,99	3,46	3,07
— 15°5	2,14	438	16,58	14,94	3,64	3,27

Octanol-2 $P_{\infty 0}$ = 45,3 ; $P'_{\infty 0}$ = 72,4

t°C	μ_0 (u.e.)	P_0 (cm³)	$\mu_0^2 g$	$\mu_0^2 g'$	g	g'
49°	2,06	194	7,86	6,43	1,86	1,52
25°	2,09	257,5	10,42	9,08	2,38	2,07
0°7	2,12	345	13,44	12,25	3,02	2,75
— 20°	2,14	448	16,71	15,60	3,64	3,40
— 36°	2,15	537	19,15	18,05	4,13	3,89

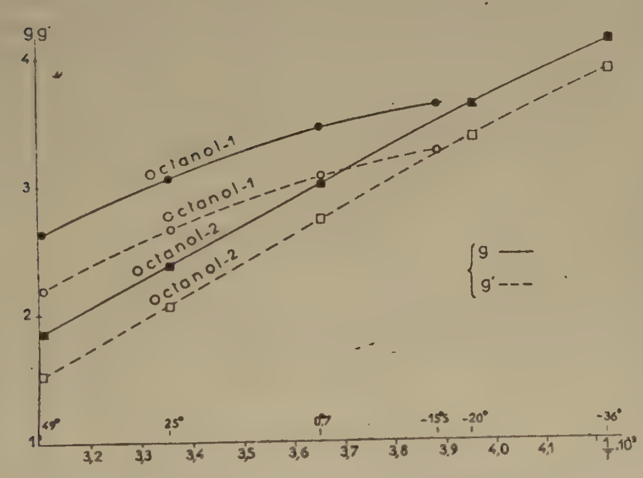


Fig. 9. — Variation en fonction de la température des paramètres de corrélation calculés à partir de n et à partir de ε_∞.

En outre, à 20° C, nous obtenons pour l'octanol-1 : 3,15 pour g et 2,77 pour g'. La comparaison de ces valeurs avec celles recueillies par OSTER [11] suggère deux remarques :

1) la valeur de g obtenue est nettement plus faible que ne l'indiquerait une extrapolation des valeurs de g observées pour les cinq premiers termes de la série des alcools normaux ;

2) la valeur de g' : 2,77 est voisine de 2,57, valeur calculée pour les alcools normaux en supposant que la molécule fait partie d'une chaîne infinie dans laquelle elle n'est reliée en orientation qu'aux deux molécules qui sont de part et d'autre. On suppose, en outre, que la rotation libre autour des liaisons hydrogène est seule possible, à l'exclusion de la flexion.

Nous retrouvons entre les deux alcools la différence de comportement que nous avions déjà signalée pour les polarisations. Pour l'octanol-1, près du point de fusion, g tend vers une valeur limite de 3,70 environ et g' de 3,35. Pour l'octanol-2, au contraire, la courbe presque linéaire pour les températures supérieures à — 20° C s'incurve bien vers l'axe en $\frac{1}{T}$, mais les limites de g et g' sont encore très éloignées lorsqu'on atteint le point de fusion.

Nous retrouvons donc ici la notion que la fusion ne semble pas correspondre à un état liquide limite pour l'octanol-2, au contraire de l'octanol-1.

3. CALCUL DES GRANDEURS ÉNERGÉTIQUES.

a) *Formules utilisées.*

L'étude des diagrammes de COLE et COLE a permis la détermination à toutes les températures des fréquences critiques f_c, détermination purement expérimentale pour les températures où le domaine d'étude couvrait une portion suffisante du domaine de dispersion, ou dans le cas contraire, calculée par application des formules de DEBYE en ε' et ε'' à partir des quelques points expérimentaux obtenus. Nous avons utilisé les formules de DEBYE sous la forme :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{f}{f_c}}{1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^2}$$

La relation entre f_c et τ, temps de relaxation, dépend des hypothèses faites sur le champ interne.

Le champ interne de LORENTZ conduit à la relation :

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi f_c \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_\infty + 2}$$

et celui d'ONSAGER à :

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi f_c$$

Il a été montré [15] que l'on pouvait appliquer au processus de dispersion par orientation la formule d'EYRING :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} \exp(-F^{\neq}/RT)$$

dans laquelle k est la constante de BOLTZMANN, h celle de PLANCK, R celle des gaz parfaits, T la température absolue et $F^{\neq}$ l'énergie libre d'activation qui ne dépend que de l'entourage immédiat de la molécule. On peut encore exprimer $F^{\neq}$ sous la forme :

$$F^{\neq} = E^{\neq} - TS^{\neq}$$

où $E^{\neq}$ est la hauteur de barrière de potentiel, ou énergie d'activation, et $S^{\neq}$ l'entropie d'activation.

La connaissance de la fréquence critique f_c en fonction de la température permet la détermination de $\Delta F^{\neq}$, $\Delta E^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$, variation des grandeurs énergétiques correspondantes lorsque la molécule passe de son état initial à un état orienté.

On détermine $\Delta F^{\neq}$ pour chaque température à l'aide de la formule d'EYRING ; on obtiendra deux valeurs différentes selon que l'on admet le champ interne de LORENTZ ou celui d'ONSAGER.

D'autre part, en assimilant la fréquence critique à une vitesse de réaction, on peut écrire selon la relation d'ARRHÉNIUS :

$$f_c = A \exp\left(-\frac{\Delta E^{\neq}}{RT}\right)$$

La courbe de log f_c en fonction de $\frac{1}{T}$ est donc une droite de pente σ ; on peut écrire :

$$\Delta E^{\neq} = 2{,}301\ R\sigma$$

Signalons, toutefois, que cette expression n'est valable que dans un domaine de température convenablement restreint, car A n'est pas une véritable constante et dépend légèrement de la température. $\Delta E^{\neq}$ et $\Delta F^{\neq}_T$ étant ainsi déterminés, il est facile de calculer $\Delta S^{\neq}_T$. ΔE est indépendant de l'hypothèse faite sur le champ interne.

$$\Delta S^{\neq}_T = \frac{\Delta E^{\neq} - \Delta F^{\neq}_T}{T}$$

b) *Courbe* $\log f_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Sur la figure 10, nous avons tracé, en traits pleins, les courbes $\log f_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les deux alcools étudiés à l'état liquide.

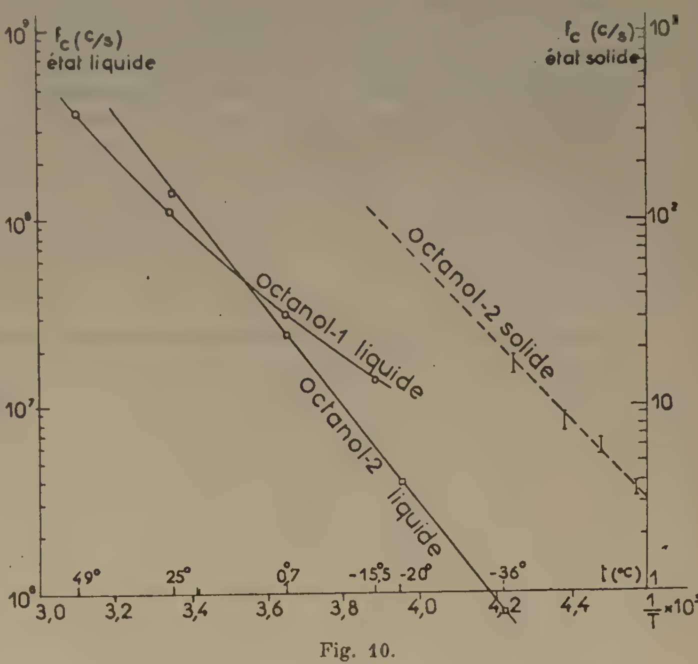


Fig. 10.
Variation de la fréquence critique en fonction de la température

Pour l'octanol-2, les trois points à — 36°, — 20° et 0°7 correspondant aux valeurs de f_c déterminées expérimentalement s'alignent parfaitement, le point calculé pour 25° est légèrement au-dessous de la droite.

Pour l'octanol-1, la détermination expérimentale n'a été possible qu'à 0°7 et — 15°5 et la valeur de cette dernière température est un peu incertaine ; néanmoins, les points se placent approximativement sur une droite, la détermination de $\Delta E^{\neq}$ est ici peu précise en valeur absolue, mais il reste très net que la valeur de $\Delta E^{\neq}$ de l'octanol-2 est très supérieure à celle de l'octanol-1.

Sur la figure 10, on voit qu'à + 10° environ les deux alcools ont même fréquence critique : 50 Mc/s. A l'aide des données sur la fluidité φ des alcools,

trouvées dans les tables annuelles internationales de constantes de 1930, nous avons étudié le parallélisme des variations de f_c et φ :

A t > 10° la fréquence critique de l'octanol-2 est supérieure à celle de l'octanol-1.

A t > 5°, l'octanol-2 est plus fluide que l'octanol-1.

Ce décalage de 5° montre que le déplacement des molécules d'octanol-2 est plus difficile que celui des molécules d'octanol-1, même dans des milieux de fluidité égale ou légèrement supérieure. Cette observation est en accord avec la constatation précédente de l'existence d'une énergie d'activation plus grande pour l'octanol-2 que pour l'octanol-1.

c) *Résultats.*

Dans le tableau IV, sont rassemblées toutes les valeurs de $\Delta E^{\neq}$, $\Delta F^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$ pour les deux alcools. Pour $\Delta F^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$, nous donnons deux valeurs, la première est calculée d'après le champ interne de Lorentz, la deuxième d'après celui d'Onsager.

B) **Etat solide.**

Dans cet état, les deux alcools n'ont presque aucun caractère commun, sinon l'existence d'une dispersion en très basse fréquence. Nous comparerons d'abord seulement les faits. Nous essayerons d'en donner une interprétation dans l'étude de l'ensemble des états liquide et solide.

1. Étude aux fréquences supérieures a 10 Kc/s.

a) L'octanol-2 présente jusque vers — 80° C, soit à une quarantaine de degrés au-dessous de son point de fusion, ce que nous appellerons une dispersion de haute fréquence. Cette dispersion se place vers 800 Kc/s, fréquence critique du liquide, juste au-dessus du point de fusion. Cette fréquence critique ne semble pas changer dans le solide avec la température, ce fait est assez surprenant. L'amplitude de la dispersion diminue rapidement quand la température s'abaisse. Elle se situe pour ε' entre 6,8 et 2,55 à — 38°2 C, entre 4 et 2,55 à — 45° C et entre 3 et 2,55 à — 60° C.

Tableau IV

	Octanol-1						Octanol-2					
t°C	f_c Mc/s	$\Delta F^{\neq}$ Kcal		$\Delta E^{\neq}$ Kcal	$\Delta S^{\neq}$ u.e.		f_c Mc/s	$\Delta F^{\neq}$ Kcal		$\Delta E^{\neq}$ Kcal	$\Delta S^{\neq}$ u.e.	
49°	380	4,67	5,08	8,85	13,0	11,7						
25°	117	4,90	5,36	8,85	13,6	11,7	135	4,05	5,27	12,20	24,7	23,25
0°7	31,5	5,05	5,60	8,85	13,9	11,9	25	4,20	5,72	12,20	25,6	23,7
— 15°5	14,5	5,05	5,62	8,85	14,75	12,55						
— 20°							3,88	5,57	6,18	12,20	26,2	23,8
— 35°							0,78	5,88	6,52	12,20	26,65	24,0

Remarquons que l'allure de la variation de $\Delta F^{\neq}$ ou $\Delta S^{\neq}$ n'est pas modifiée par le choix du champ interne.

L'examen de ce tableau montre que :

1°) $\Delta F^{\neq}$ est du même ordre de grandeur pour les deux alcools, mais sa variation avec la température est notablement plus grande pour l'octanol-2 que pour l'octanol-1.

2°) $\Delta E^{\neq}$ est nettement plus élevé pour l'octanol-2 que pour l'octanol-1 (de près de 50 %). La barrière de potentiel s'opposant à la rotation du dipôle est donc beaucoup plus grande pour l'octanol-2.

3°) $\Delta S^{\neq}$ pour l'octanol-2 a une valeur de l'ordre du double de celle de l'octanol-1. Ceci semblerait suggérer que le nombre d'états possibles est plus grand.

Elle semble conserver des caractères analogues à ceux que l'on observe dans le liquide (sauf quant à la variation de la fréquence critique avec la température). Elle paraît correspondre à une fraction de la substance dont l'importance, bien définie à chaque température, diminue rapidement quand celle-ci s'abaisse, et dont l'état reste celui du liquide au point de fusion.

b) Pour l'octanol-1, nous n'avons pu obtenir de certitude quant à l'existence de ce domaine de dispersion qui serait situé vers 15 Mc/s. Nous avons signalé en rapportant l'ensemble des résultats qu'il a été observé une fois, très nettement, à — 19° C, mais à — 20° C, son existence très probable n'est tout de même pas certaine, en raison de la valeur très faible de $\Delta\varepsilon'$ à laquelle il correspondrait : environ 0,20. Quoiqu'il en soit, si ce domaine de dispersion

en haute fréquence existe, il est certainement limité à quelques degrés, cinq au plus, au-dessous du point de fusion, ce qui est notablement différent du cas de l'octanol-2.

2. Etude aux fréquences inférieures a 10 Kc/s.

Les deux alcools présentent pour ces fréquences un domaine de dispersion notable qui donne à 80 c/s, fréquence minimum de mesure, des valeurs de ε' et ε″ qui diminuent quand la température s'abaisse.

Dans ce cas encore, nous avons essayé une représentation de ε″ en fonction de ε', avec des résultats différents pour les deux alcools.

a) Pour l'octanol-1 (fig. 11), les points expérimentaux se placent sur une droite ; ceci est particulièrement net à — 20° et — 40° C. Pour — 20°, aux fréquences supérieures, ε' varie très peu et ε″ beaucoup, ce qui incurve fortement la droite à sa rencontre avec l'axe des ε'.

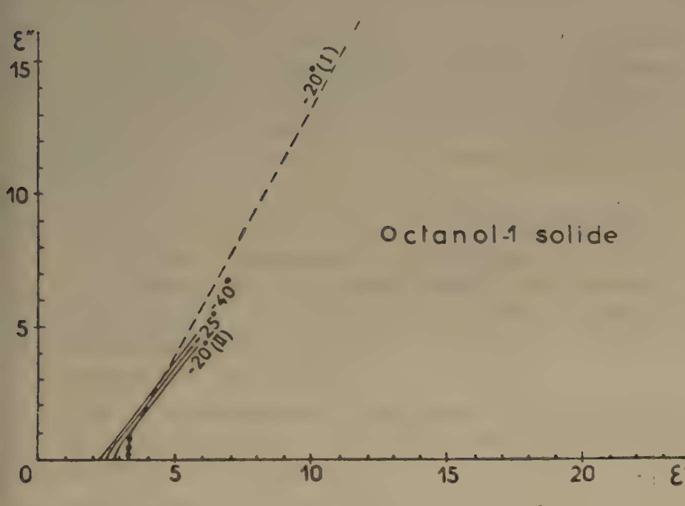


Fig. 11. — Diagramme de ε'' en fonction de ε' à l'état solide.

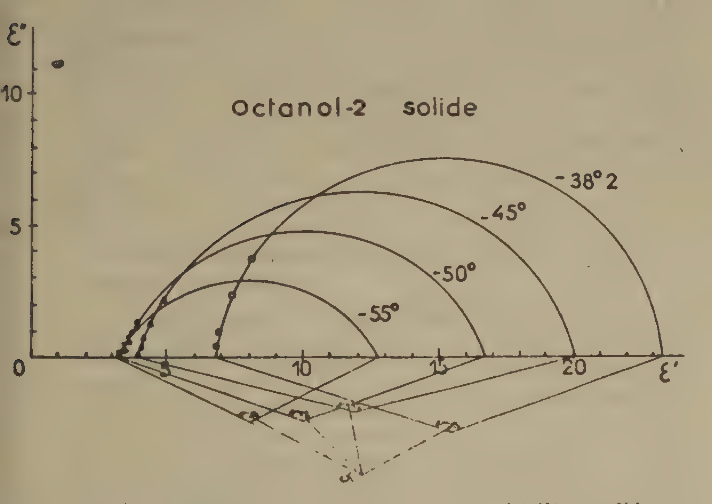


Fig. 12. — Diagramme de ε'' en fonction de ε' à l'état solide.

b) Pour l'octanol-2 (fig. 12), au contraire, les points expérimentaux se placent bien à toutes les températures sur des arcs de cercle. En raison de la faible partie de la zone de dispersion explorée dans notre étude, les déterminations du centre du cercle et de ε_0 sont très incertaines. Mais par contre, comme les arcs obtenus sont de plus en plus inclinés sur l'axe des ε', il est hors de doute que la distribution des temps de relaxation s'étale quand la température s'abaisse.

Si l'on admet cette extrapolation, il est possible de calculer une valeur de f_c, car celle-ci varie assez peu avec l'arc de cercle choisi ; nous avons calculé f_c en utilisant les formules établies par Cole et Cole dans le cas d'une distribution des temps de relaxation (5) :

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \tfrac{1}{2}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\left[1 - \frac{sh\,[(1-\beta)]x}{ch\,[(1-\beta)x] + \sin\frac{\beta\Pi}{2}}\right]$$

$$\varepsilon'' = \tfrac{1}{2}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,\frac{\cos\frac{\beta\Pi}{2}}{ch\,[(1-\beta)x] + \sin\frac{\beta\Pi}{2}}$$

β est défini par $\frac{\beta\Pi}{2} = \frac{180^\circ - \alpha}{2}$, α étant défini comme plus haut.

$$x = \mathrm{Ln}\,\frac{f}{f_c}$$

Nous avons calculé f_c à partir de ε″, car sa variation est plus nette que celle de ε' et le calcul est plus simple.

La détermination de f_c en fonction de la température nous a permis de calculer, comme pour les liquides, $\Delta F^{\neq}$, $\Delta E^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$. Ce calcul est fait ici uniquement avec le champ d'Onsager. La courbe de f_c en fonction de $\frac{1}{T}$ est tracée en pointillés sur la figure 10.

Le tableau ci-dessous donne l'ensemble de ces valeurs.

Tableau V

t°C	ε_0	ε_∞	α°	f_c c/s	$\Delta F^{\neq}$ Kcal	$\Delta E^{\neq}$ Kcal	$\Delta S^{\neq}$ u.e.
— 38°2	23,2	6,8	170	19	11,42	10,34	— 4,60
— 45°	20,0	4,0	150	8	11,43	10,34	— 4,78
— 50°	16,6	3,4	136	5,5	11,39	10,34	— 4,71
— 55°	13,0	3,2	125	3,5	11,31	10,34	— 4,45

$\Delta F^{\neq}$ à l'état solide a environ une valeur double de celle à l'état liquide, comme il fallait s'y attendre en raison du grand déplacement de fréquence.

$\Delta E^{\neq}$ semble légèrement plus faible à l'état solide, ce qui paraît assez surprenant, mais l'incertitude de la détermination expérimentale ne permet guère le développement d'une hypothèse.

$\Delta S^{\neq}$ a ici une valeur faible et négative, mais celle-ci est grandement influencée par la valeur de $\Delta E^{\neq}$ qui, comme nous venons de le dire, est imprécise ; aussi ne tirerons-nous aucune conclusion du signe de $\Delta S^{\neq}$. Ce qui paraît certain, par contre, c'est que le processus qui cause la dispersion, n'entraîne ici qu'une très faible variation d'entropie.

C) Interprétation de l'ensemble des résultats aux états solide et liquide.

D'une manière générale, nous appelons dispersion H.F., le domaine de dispersion dont la fréquence critique est de l'ordre de 1 à quelques centaines de Mc/s, et dispersion B.F., celui dont la fréquence critique est de l'ordre de 1 à quelques centaines de c/s.

A l'état solide, on trouvera, selon la température, un ou deux domaines de dispersion, le palier de plus faible valeur est pratiquement indépendant de la température. Mais à l'inverse de l'état liquide les valeurs des paliers supérieurs augmentent quand la température augmente.

Il est remarquable que la constante ε_∞ du domaine de haute fréquence soit toujours plus faible à l'état solide qu'à l'état liquide :

2,40 au lieu de 3,10 pour l'octanol-1.

2,52 au lieu de 2,80 pour l'octanol-2.

Cette constatation a également été faite pour l'eau. D'autre part, la valeur de ε_∞ à l'état liquide est de 10 % plus élevée pour l'octanol-1 que pour l'octanol-2. Cette différence correspondant au passage de la fonction alcool primaire à la fonction secondaire pourrait peut-être donner une indication sur la nature des domaines de dispersion à très haute fréquence.

Essayons maintenant de préciser la nature des phénomènes observés.

1. *La dispersion haute fréquence à l'état liquide* est due, sans aucun doute, à une rotation dipolaire. Il reste à préciser s'il s'agit de l'orientation d'une molécule par rotation ou de la destruction d'un édifice moléculaire constitué par l'association de plusieurs molécules formant un complexe activé [16]. Le brusque saut de fréquence critique au point de fusion entre le domaine de dispersion à haute fréquence du liquide et celui à basse fréquence du solide, observé, dans des cas analogues, en particulier dans celui de l'eau, a permis de penser [16, 1] que cette dispersion correspondait à la durée de vie des complexes. L'apparition ici d'un deuxième domaine de dispersion à haute fréquence dans le solide nous amène à nous demander si, au domaine de dispersion du liquide, il ne faut pas faire correspondre cette zone à haute fréquence, plutôt que la zone de basse fréquence. Nous ne le pensons pas, car on peut admettre que, seulement très près du point de fusion pour l'octanol-1, et sur un grand intervalle de température pour l'octanol-2, le corps est dans une sorte d'état vitreux s'approchant de plus en plus d'un état cristallin défini au fur et à mesure que la température s'abaisse, ce qui expliquerait la diminution de valeur du palier avec la température. Ce domaine de dispersion à haute fréquence serait donc le prolongement de celui observé dans le liquide et aurait le même processus.

2. *La dispersion dans le domaine métrique à l'état solide* a aussi été observée par MULLER [17] sur des cétones symétriques en C_{23} et C_{17} et par MEAKINS et SACK [18] sur des alcools secondaires symétriques de C_{15} à C_{43}. MULLER n'a malheureusement travaillé qu'à une seule longueur d'onde de 8 à 9 mètres où il se trouvait d'après lui hors du domaine de dispersion ; il a, dans ces conditions, obtenu en fonction de la température une courbe d'allure analogue à celle obtenue par nous pour l'octanol-2 à 12.000 c/s (fig. 5).

Une étude aux rayons X lui a montré que si, partant de 15 à 20° au-dessous du point de fusion, on élève la température jusqu'à la fusion, le réseau cristallin tend vers un état toujours plus symétrique tout en se relâchant. Il en conclut que ce relâchement a pour conséquence l'abaissement des barrières de potentiel dues aux forces VAN DER WAALS, ce qui facilite progressivement la rotation des molécules.

Des mesures récentes de DANIEL et STARK [19] ont montré que cette dispersion haute fréquence observée par MULLER disparaissait presque totalement par purification de la cétone. Le relâchement du réseau observé aux rayons X est également beaucoup moins notable. L'interprétation de MULLER reste donc valable quant à la liaison entre l'augmentation de ε' et le relâchement du réseau.

SACK et MEAKINS attribuent la faible dispersion observée dans les alcools secondaires au processus étudié théoriquement par BAUER [20], FRÖHLICH [21] et SACK [22] : des forces à court rayon d'action peuvent produire dans les solides polaires de grandes différences d'énergie potentielle V entre les différentes orientations d'équilibre du dipôle ; tant que l'énergie thermique kT est négligeable par rapport à V, on

ne peut observer de dispersion. Le point de vue est donc différent de celui de MULLER : état cristallin fixe, barrière de potentiel V fixe également, due à l'interaction dipolaire ; le processus de dispersion ne peut avoir lieu que si l'énergie cinétique kT est suffisante et, par suite, la température assez élevée. Si l'on applique cette théorie au cas des deux octanols, on doit en conclure que l'interaction dipolaire est beaucoup moins forte dans l'octanol-2 que dans l'octanol-1, pour lequel la dispersion métrique est presque indécelable.

Les résultats de MEAKINS sont donnés de 100 c/s à 50 Mc/s, mais malheureusement seulement à la température ordinaire, c'est-à-dire à l'état solide, ce qui ne permet pas de comparer la position en fréquence des dispersions à l'état liquide et à l'état solide.

Pour tenter de distinguer entre ces trois hypothèses, état vitreux, état cristallin évolutif, état cristallin fixe, nous avons cherché à étudier les diagrammes des deux alcools aux rayons X. Ce travail a été effectué par M. DUNOYER [23] au Laboratoire de Chimie-Physique. Les résultats sont les suivants : quelle que soit la température, l'octanol-2 a été trouvé à l'état amorphe. Par contre, l'octanol-1 aurait une première structure cristalline assez complexe juste au-dessous du point de congélation. Dès — 25° C et peut-être avant, et jusqu'à — 61° C, apparaît en superposition une structure hexagonale. Au-dessous de — 61° C, on retrouve seule la première structure.

L'étude diélectrique suggérait bien pour l'octanol-1 une transformation vers — 25° C, par la disparition du domaine de dispersion en haute fréquence. Par contre, le deuxième point de transformation vers — 61° C n'est pas décelable.

Pour l'octanol-2, l'étude diélectrique faisait prévoir l'existence d'un état amorphe, mais indiquerait plutôt une transformation progressive en état cristallin, depuis le point de fusion jusque vers — 80° C.

3. *Dispersion dans le domaine kilométrique à l'état solide*. Son existence ne fait pas de doute pour les deux alcools, mais c'est seulement pour l'octanol-2 que nous avons pu obtenir des indications suffisantes sur ses caractéristiques. Il semble que ce domaine de dispersion puisse être de nature différente pour les deux alcools, mais les résultats expérimentaux sont insuffisants pour soutenir une hypothèse précise. Tout ce que nous allons dire se rapportera donc seulement à l'octanol-2.

Les valeurs de ε_0 sont incertaines, mais leur ordre de grandeur est correct. Au point de fusion même, ε_0 peut atteindre une valeur de l'ordre de 30, la polarisation du solide est donc extrêmement élevée près du point de fusion.

SACK et MEAKINS [18] dans leur note sur les alcools secondaires signalent pour les cétones à longue chaîne, l'existence de pertes diélectriques élevées aux fréquences de 50 à 1.000 c/s, pertes qui augmentent lorsque la fréquence diminue. Ils attribuent cette absorption à une interaction à court rayon, causant le renversement des dipôles en groupes et étudiée théoriquement par FRÖHLICH [24] et SACK [25]. Ces auteurs ont montré que cette interaction conduisait à une polarisation élevée et une absorption dont le maximum doit se trouver à fréquence très basse.

Parmi les très nombreux corps étudiés par SMYTH et ses collaborateurs, en vue de déceler la rotation d'un élément polaire à l'état solide, se trouvent quelques alcools aliphatiques parmi lesquels figurent l'alcool *n*-octylique [26].

L'étude a été faite de 500 c/s à 50 Kc/s, de la température de l'air liquide à celle du point de fusion. Les résultats sont analogues aux nôtres, mais l'amplitude du domaine de dispersion en basse fréquence à — 20° C est encore plus élevée que celle de notre mesure I. La dispersion importante observée par ces auteurs est attribuée par eux soit aux impuretés de l'échantillon qui présente effectivement une forte conductance, soit aux rotations occasionnelles permises par un réseau imparfait. D'une manière générale, SMYTH rattache l'existence d'une rotation dipolaire à la présence d'un point de transition. Nous ne pensons pas, quant à nous, que la rotation dipolaire dans un solide doive forcément s'accompagner d'un point de transition. Un processus tel que l'imagine FRÖHLICH peut fort bien rendre compte d'un tel phénomène dans un réseau cristallin parfait.

Signalons, en terminant, que des mesures sur l'octanol-1 deutéré ont été récemment faites au Laboratoire de Chimie-Physique par Mme REINISCH. Elles ont donné des valeurs de ε_0, ε_∞ et f_c extrêmement voisines de celles de l'octanol-1 ordinaire. Peut-être observerait-on un léger déplacement de la fréquence critique vers les grandes longueurs d'onde : par exemple, à 0°7, 28 Mc/s au lieu de 30 Mc/s, mais ce déplacement est si faible qu'il est difficilement interprétable. Cet échantillon était caractérisé par une très faible conductance, encore inférieure à celle de l'octanol-2 étudié ici. A l'état solide, l'allure des courbes de ε' et ε'' était la même que pour l'octanol-1, mais avec une amplitude plus faible en basse fréquence. Il est intéressant de constater que, dans ce cas également, la représentation de ε'' en fonction de ε' donne sensiblement une droite.

Dans ce travail, nous avons seulement esquissé diverses interprétations possibles. Une étude sur de nombreux corps à l'état liquide aussi bien que solide et dans une gamme continue de fréquences aussi étendue que possible, est nécessaire si l'on veut

aboutir à des conclusions précises. Une recherche à très basse fréquence ($f \simeq 1$ c,s) serait, en particulier, de la plus haute importance pour l'étude de la constante diélectrique du solide.

Mme Renée DALBERT,
Ingénieur E.P.C.I. - Ingénieur-Docteur,
Laboratoire de Chimie Physique
de la Faculté des Sciences de Paris.

RÉFÉRENCES

(1) R. DALBERT, M. MAGAT et A. SURDUTS. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **7-8**, D 345.
(2) R. DALBERT. — *Rev. Gén. Electr.*, mai 1953.
(3) W. P. CONNER, R. P. CLARKE et C. P. SMYTH. — *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 1379.
(4) J. G. POWLES. — *J. Phys. et Radium*, 1952, **13**, 121.
(5) R. H. COLE et K. S. COLE. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.
(6) R. DALBERT. — *Rev. Gén. Caout.*, 1952, **29**, 515.
(7) C. P. SMYTH. — *Bull. Soc. Chem.*, 1949, **7-8**, D 336.
(8) J. G. KIRKWOOD. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 911.
(9) P. DEBYE. — *Polare Molekeln*, p. 33, formule 27.
(10) *Tables annuelles internationales de constantes et données numériques*, 1930.
(11) C. OPPENHEIM. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 377.
(12) P. GIRARD et P. ABADIE. — *J. Chim. Phys.*, 1947, **44**, 313.
(13) L. ONSAGER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1486.
(14) G. OSTER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **7-8**, D 353.
(15) W. KAUZMANN. — *Reviews of modern Physics*, 1942, **14**, 12.
(16) E. BAUER et M. MAGAT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **7-8**, D 341.
(17) A. MÜLLER. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **158**, 403.
(18) R. J. MEAKINS et R. A. SACK. — *Nature*, 1949, **164**, 798.
(19) V. DANIEL et K. H. STARK. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 149.
(20) E. BAUER. — *Cahiers de Physique*, 1944, **20** et **21**, 21.
(21) H. FROHLICH. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42 A**, 3.
(22) H. FROHLICH et R. A. SACK. — *Proc. Roy. Soc.*, 1944 **182**, 388.
(23) J. M. DUNOYER. — *C. R.*, 1951, **233**, 41.
(24) H. FROHLICH. — *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **185**, 399.
(25) R. A. SACK. — *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42 A**, 61.
(26) C. P. SMYTH et S. A. MC NEIGHT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1597.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU FULVÈNE : ÉTUDE PAR LA MÉTHODE DU CHAMP MOLÉCULAIRE SELF-CONSISTENT.

par Gaston BERTHIER
Institut du Radium, 11, rue Pierre-Curie, Paris (V^e)

Manuscrit reçu le 20-4-53

RÉSUMÉ

La méthode du champ self-consistent est employée pour le calcul des orbitales moléculaires L.C.A.O. décrivant les électrons π du fulvène. Les prévisions théoriques qu'on peut en déduire s'accordent dans l'ensemble avec les données expérimentales disponibles ; en particulier, le moment dipolaire et les moments de transition des deux premières bandes du spectre d'absorption correspondent quantitativement aux valeurs expérimentales, sans qu'il soit besoin d'introduire comme dans la méthode L.C.A.O. habituelle des facteurs correctifs *ad hoc*. Les résultats obtenus sont analysés en fonction des différents aspects sous lesquels se présente l'application de la méthode des orbitales moléculaires aux molécules conjuguées.

Depuis quelques années, un intérêt croissant s'attache à l'étude théorique et expérimentale des hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes, car indépendamment de leur importance intrinsèque, ces composés possèdent, en général, des propriétés assez différentes de celles des hydrocarbures benzéniques isomères, dont l'interprétation fournit souvent des indications sur la structure électronique des deux catégories de molécules. Du point de vue théorique, l'étude de ces hydrocarbures apporte même parfois des renseignements décisifs sur la validité des approximations contenues dans les diverses méthodes de la chimie quantique, du fait qu'une méthode de calcul vraiment satisfaisante doit pouvoir rendre compte des propriétés des deux types de composés. Parmi les hydrocarbures non benzénoïdes aujourd'hui connus, un des plus remarquables est sans doute le fulvène (fig. 1) qui constitue l'isomère à doubles liaisons croisées du benzène. Bien que cette molécule ait fait l'objet de nombreux travaux théoriques, tant par la méthode des liaisons de valence ([1], [2], [3]) que par la méthode des orbitales moléculaires sous la forme L.C.A.O. classique ([4], [5], [6]) ou sous la forme antisymétrisée ([7]), il ne semble pas qu'on ait réussi jusqu'ici à en interpréter complétement les propriétés sans quelque empirisme. Aussi, nous a-t-il paru intéressant d'appliquer au cas du fulvène la méthode du champ moléculaire self-consistent ([8]), qu'on peut considérer comme une extension à la méthode des orbitales moléculaires des principes de la théorie de Hartree-Fock. Les calculs ont été effectués dans les mêmes conditions d'approximation que ceux de Parr et Mulliken relatifs au butadiène ([9]) : les électrons π du fulvène sont décrits par des orbitales moléculaires formées par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques hydrogénoïdes 2 $p\pi$, de charge effective $Z = 3{,}18$, dont les coefficients sont déterminés par un traitement variationnel effectué indépendamment des autres électrons de la molécule. En plus du paramètre Z, les seules données empiriques qu'on introduit dans les calculs sont les dimensions géométriques du squelette fulvénique ; comme celles-ci ne sont pas connues expérimentalement, nous avons pris pour longueur des liaisons C=C et C-C du schéma chimique de la molécule 1,35 Å et 1,46 Å comme dans les diènes conjugués apparentés ([10]) ; avec ces distances, les angles $\widehat{CCC}$ du noyau pentagonal sont alors tous voisins de 108° (fig. 2).

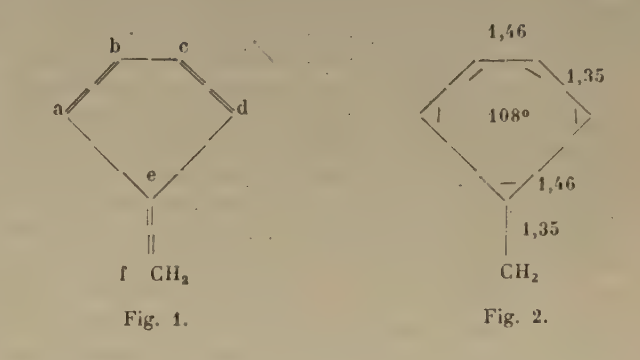


Fig. 1. Fig. 2.

Le calcul des orbitales moléculaires.

Dans l'état fondamental de la molécule, les six électrons π du fulvène sont décrits par une fonction d'onde :

$$\Psi_N = \frac{1}{\sqrt{6!}} \left| \begin{matrix} (\varphi_1\alpha)^1 & (\varphi_1\beta)^1 & \cdots & (\varphi_3\alpha)^1 & (\varphi_3\beta)^1 \\ \cdots & & & & \\ (\varphi_1\alpha)^6 & (\varphi_1\beta)^6 & \cdots & (\varphi_3\alpha)^6 & (\varphi_3\beta)^6 \end{matrix} \right| \quad (1)$$

dans laquelle $(\varphi_i\alpha)^\nu$ — ou bien $(\varphi_i\beta)^\nu$ — représente la fonction d'onde de spin α (ou β) associée à l'électron ν sur l'orbitale moléculaire :

$$\varphi_i = \sum_p c_{ip} \chi_p \quad (2)$$

Les χ_p représentent ici des orbitales atomiques $2\,p\pi$ centrées sur les différents atomes de carbone $a \ldots f$ de la molécule :

$$\chi_p^\nu = \left(\frac{Z}{32\,\pi}\right)^{1/2} z^\nu \, e^{-\frac{Z\,r_p^\nu}{2}} \quad (3)$$

où z^ν et r_p^ν désignent respectivement la distance de l'électron ν au plan de la molécule et au carbone p. On détermine les coefficients numériques c_{ip} en minimisant l'énergie électronique totale E_N associée à la fonction d'onde Ψ_N :

$$E_N = \int \Psi_N \mathcal{H} \Psi_N \, d\tau \quad (4)$$

Pour cela, on écrit l'hamiltonien $\mathcal{H}$ correspondant au système des six électrons sous la forme :

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu=1}^{6} H^\nu + {}^1/_2 \sum_{\mu,\nu=1}^{6}\sum e^2/r^{\mu\nu} \quad (5)$$

en séparant dans l'hamiltonien la part qui provient du squelette (noyaux et électrons localisés) et celle qui représente l'interaction des électrons π entre eux. L'énergie E_N prend alors la valeur :

$$E_N = \sum_{i=1}^{3} 2\; I_i + \sum_{i,j=1}^{3}\sum \; (2\; J_{ij} - K_{ij}) \quad (6)$$

avec (*) :

$$I_i = \int \varphi_i^\nu \; H^\nu \; \varphi_i^\nu \; d\tau^\nu \quad (7)$$

$$J_{ij} = \int \varphi_i^\nu \varphi_j^\mu \; (e^2/r^{\mu\nu}) \; \varphi_i^\nu \varphi_j^\mu \; d\tau^\nu \, d\tau^\mu \quad (8)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^\nu \varphi_j^\mu \; (e^2/r^{\mu\nu}) \; \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu \; d\tau^\nu \, d\tau^\mu \quad (9)$$

Si l'on tient compte de la condition d'orthonormalisation imposée aux orbitales moléculaires φ_i, qui s'écrit en fonction des orbitales atomiques χ_p :

$$\int \varphi_i^\nu \varphi_j^\nu \, d\tau^\nu = \sum_{p,q=a}^{f} c_{ip} \, S_{pq} \, c_{jq} = \delta_{ij} \quad (10)$$

où les S_{pq} désignent les intégrales de recouvrement entre les orbitales χ_p et χ_q :

$$S_{pq} = \int \chi_p^\nu \, \chi_q^\nu \; d\tau^\nu \quad (11)$$

on trouve que les coefficients c_{ip} doivent vérifier le système d'équations linéaires et homogènes :

$$c_{ip} \; (L_{pp} - e_i) + \sum_{q \neq p} c_{iq} \; (L_{pq} - S_{pq} \; e_i) = 0 \quad (p = a \ldots f) \quad (12)$$

(*) Les quantités I_i, J_{ij} et K_{ij} sont également représentées dans certains articles par les symboles ε_i, γ_{ij} et δ_{ij} [11].

Les éléments de matrice L_{pq} de cette formule sont la somme $I_{pq} + G_{pq}$ des éléments I_{pq} correspondant à l'opérateur monoélectronique H^ν contenu dans l'hamiltonien $\mathcal{H}$:

$$I_{pq} = \int \chi_p^\nu \; H^\nu \; \chi_q^\nu \; d\tau^\nu \quad (13)$$

et des éléments G_{pq} représentant l'interaction de l'électron ν avec les autres électrons π dans l'état fondamental Ψ_N :

$$G_{pq} = \sum_{i=1}^{3} 2 \left[\int \varphi_i^\nu \, \chi_p^\mu \; (e^2/r^{\mu\nu}) \; \varphi_i^\nu \, \chi_p^\mu \; d\tau^\nu \, d\tau^\mu \right] \quad (14)$$

$$- \int \varphi_i^\nu \, \chi_p^\mu \; (e^2/r^{\mu\nu}) \; \varphi_i^\mu \, \chi_p^\nu \; d\tau^\nu \, d\tau^\mu$$

$$= \sum_{i=1}^{3} (2 \; J_{i,pq} - K_{i,pq}) \quad (15)$$

avec :

$$J_{i,pq} = \sum_{r,s=a}^{f} c_{ir} \, c_{is} \int \chi_r^\nu \, \chi_p^\mu \; (e^2/r^{\mu\nu}) \; \chi_s^\nu \, \chi_q^\mu \; d\tau^\nu \, d\tau^\mu \quad (16)$$

$$K_{i,pq} = \sum_{r,s=a}^{f} c_{ir} \, c_{is} \int \chi_r^\nu \, \chi_p^\mu \; (e^2/r^{\mu\nu}) \; \chi_s^\mu \, \chi_q^\nu \; d\tau^\nu \, d\tau^\mu \quad (17)$$

Les quantités e_i figurant dans (12) sont des multiplicateurs de LAGRANGE choisis de manière à ce que le système d'équations (12) ait des solutions c_{ip} non nulles ; les seules valeurs qu'elles peuvent prendre sont donc données par les racines du déterminant séculaire :

$$| \; L_{pq} - S_{pq} \; e \; | = 0 \quad (18)$$

qui définissent l'énergie des différentes orbitales moléculaires possibles φ_i [8]. Les termes du déterminant (18) s'expriment d'une part en fonction d'intégrales portant sur les orbitales atomiques χ_p, qu'on peut considérer comme données dès que les dimensions géométriques de la molécule sont fixées, et d'autre part en fonction des coefficients inconnus c_{ip} des orbitales moléculaires φ_1, φ_2, φ_3 qu'on se propose précisément de déterminer. Pour résoudre le problème, on doit donc procéder comme dans la méthode de FOCK par approximations successives à partir d'un ensemble de coefficients aussi voisins que possible des coefficients « self-consistents » c_{ip}.

Les intégrales atomiques entrant dans le calcul des éléments (18) ont été évaluées par les méthodes accessibles à l'heure actuelle : les intégrales de recouvrement ont été calculées exactement ; les intégrales électroniques en $(e^2/r^{\mu\nu})$ ont été déterminées à l'aide des tables numériques de KOPINECK [12], soit par interpolation directe, soit dans le cas des intégrales à trois et quatre centres par utilisation de la formule approchée de SKLAR [13]. Les intégrales I_{pq} qui font intervenir le champ dû aux noyaux et aux électrons localisés et ne sont pas calculables rigoureusement, ont été évaluées par le procédé de GOEPPERT-MAYER et SKLAR [14] : on met en évidence

dans I_{pq} l'énergie $W_{2p} = -11{,}28$ e.v. d'un électron $2\,p\pi$ appartenant à un atome de carbone isolé dans l'état de valence approprié, en écrivant :

$$I_{pq} = S_{pq} W_{2p} + \sum_{r \neq q} \int U_r^0(\nu)\, \chi_p^\nu \chi_q^\nu \, d\tau^\nu + \int \chi_p^\nu \chi^\mu (e^2/r^{\mu\nu})\, \chi_q^\nu \chi_r^\mu \, d\tau^\nu d\tau^\mu \quad (19)$$

Dans cette formule, $U_r^0(\nu)$ représente le potentiel de l'électron ν dans le champ de l'atome de carbone r supposé électriquement neutre. Les intégrales auxquelles U_r^0 donne lieu (intégrales de pénétration) ont été calculées dans les mêmes conditions que les intégrales électroniques à l'aide des tables récemment publiées dans ce journal [15].

Nous avons choisi comme coefficients de départ pour le calcul des éléments L_{pq} les coefficients des orbitales moléculaires représentant le schéma à doubles liaisons localisées dans la figure 1. La résolution du système 12 fournit six orbitales moléculaires d'énergie croissante $\varphi_1 \ldots \varphi_6$, dont les trois premières sont utilisées pour recommencer le cycle des opérations, tant que les coefficients trouvés ne coïncident pas avec les coefficients initiaux. Comme les variations des L_{pq} diminuaient régulièrement d'une étape à l'autre du calcul, il a été possible d'en obtenir la valeur limite par extrapolation au bout de sept itérations ; il a été vérifié que les coefficients c_{ip} calculés à partir de ces valeurs reproduisaient les éléments L_{pq} à 0,001 e.v. près. La méthode de calcul numérique que nous avons suivie dans ce travail est la méthode mise au point récemment par Mayot pour la recherche des valeurs et directions propres d'une matrice [16].

Le tableau I contient les caractéristiques des différentes orbitales moléculaires que nous avons finalement obtenues pour le fulvène.

Etat fondamental du fulvène.

Dans l'état fondamental de la molécule, les six électrons π du fulvène occupent les trois premiers niveaux du tableau I et possèdent une énergie totale E_N donnée par la formule (6). On peut toutefois éviter le calcul des intégrales moléculaires J et K figurant dans cette formule, en utilisant la relation :

$$e_i = I_i + \sum_{j=1}^{3} (2\,J_{ij} - K_{ij}) \quad (20)$$

qui conduit à la formule plus simple :

$$E_N = \sum_{i=1}^{3} (I_i + e_i) \quad (21)$$

A l'aide des valeurs du tableau I, on trouve :

$$E_N = 6\,W_{2p} - 113{,}93 \text{ e.v.} \quad (22)$$

La différence entre l'énergie E_N donnée par la méthode des orbitales moléculaires et l'énergie E_K que les électrons π du fulvène posséderaient s'ils étaient localisés sur les doubles liaisons du schéma classique (fig. 1), sans modifications des dimensions du modèle géométrique adopté, constitue selon Mulliken et Parr [17] l'énergie de résonance *verticale* R de la molécule :

$$R = E_K - E_N \quad (23)$$

On calcule l'énergie E_K en introduisant dans la formule (6) les intégrales moléculaires I, J et K qui correspondent au système d'orbitales moléculaires obtenu en orthonormalisant les orbitales bicentriques du schéma à doubles liaisons localisées. On trouve :

$$E_K = 6\,W_{2p} - 113{,}05 \text{ e.v.} \quad (24)$$

d'où :

$$R = 0{,}88 \text{ e.v.} = 20{,}3 \text{ kcal./mol.} \quad (25)$$

Tableau I

Orbitales moléculaires « self-consistentes » du fulvène

Orbitales moléculaires	e_i (*)	I_i (*)
$\varphi_1 = 0{,}3109\,(\chi_a + \chi_b) + 0{,}2954\,(\chi_c + \chi_d) + 0{,}4114\,\chi_e + 0{,}2712\,\chi_f$	— 2,668	— 41,093
$\varphi_2 = 0{,}1556\,(\chi_a + \chi_b) + 0{,}3763\,(\chi_c + \chi_d) - 0{,}4798\,\chi_e - 0{,}5237\,\chi_f$	0,972	— 36,086
$\varphi_3 = 0{,}5320\,(\chi_a - \chi_b) + 0{,}4115\,(\chi_c - \chi_d)$	1,897	— 36,952
$\varphi_4 = 0{,}3949\,(\chi_a + \chi_b) - 0{,}3845\,(\chi_c + \chi_d) + 0{,}3512\,\chi_e - 0{,}6689\,\chi_f$	12,412	— 31,822
$\varphi_5 = 0{,}5305\,(\chi_a - \chi_b) - 0{,}7298\,(\chi_c - \chi_d)$	17,240	— 30,154
$\varphi_6 = 0{,}5515\,(\chi_a + \chi_b) - 0{,}2575\,(\chi_c + \chi_d) - 0{,}8293\,\chi_e + 0{,}5398\,\chi_f$	17,271	— 30,896

(*) Valeurs en e.v. à W_{2p} près.

Comme dans la méthode L.C.A.O. habituelle [18], cette valeur se place entre celles trouvées par MULLIKEN et PARR [17] pour le benzène (3,17 e.v.) et le butadiène (0,31 e.v. pour la forme *s*-cis). L'énergie de résonance des composés fulvéniques n'est pas connue expérimentalement, mais de toutes façons, le résultat précédent ne saurait être comparé sans précautions avec la valeur R_{exp} qu'on pourrait déduire des données thermochimiques : pour tenir compte de l'utilisation comme points de référence des données expérimentales relatives à l'éthylène et à l'éthane dans le calcul de R_{exp}, on doit considérer un certain nombre de facteurs correctifs, dont le plus important est le terme d'expansion-compression C [17] :

$$R = R_{exp} + C + \dots \tag{26}$$

C est l'énergie nécessaire pour passer des liaisons standard à des liaisons également simples et doubles, mais dont les longueurs seraient égales aux distances interatomiques réelles du fulvène. Dans le cas présent, l'énergie d'expansion-compression évaluée à l'aide de fonctions de MORSE, s'élève à 8 kcal./mol. et représente comme pour le benzène et le butadiène 40 % environ de l'énergie de résonance théorique.

Une autre caractéristique importante de l'état fondamental est le moment dipolaire μ associé à la fonction Ψ_N, qui donne la contribution des électrons π au moment dipolaire total de la molécule. Si l'on prend comme définition de la charge électrique π portée par l'atome p l'expression [19] :

$$q_p = \sum_i (c_{ip}^2 + \sum_{q \neq p} S_{pq}\, c_{ip}\, c_{iq}) \tag{27}$$

on peut montrer que μ est de la forme :

$$\mu = \sum_p \Delta q_p \cdot \overrightarrow{\rho_p} \tag{28}$$

où Δq_p est la charge nette $(1 - q_p)$ portée par l'atome p et $\overrightarrow{\rho_p}$ le vecteur caractérisant la position de cet atome (*). Les charges q_p obtenues d'après cette définition sont indiquées sur la figure 3 ; le moment dipolaire qui en résulte est dirigé vers le cycle et a pour valeur 1,13 D.

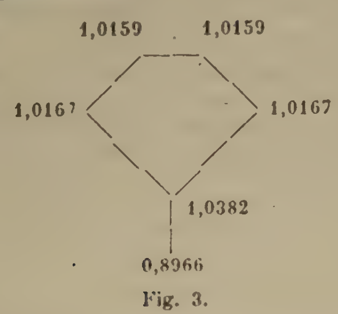


Fig. 3.

(*) L'expression (28) ainsi que l'expression analogue (33) sont des équations rigoureuses qui résultent immédiatement de la forme analytique des orbitales atomiques χ_p.

Bien que le fulvène lui-même ne soit connu que par ses dérivés de substitution sur le carbonne extracyclique, l'étude expérimentale des dérivés halogénés et alcoylés [6] a permis de montrer que le fulvène possède effectivement un moment dipolaire dirigé vers le cycle et de l'ordre de 1,2 D. Il existe donc une concordance remarquable entre la contribution des électrons π au moment dipolaire du fulvène selon la méthode du champ moléculaire self-consistent et la valeur expérimentale indiquée par WHELAND et MANN. Dans ces conditions, on peut admettre que les électrons σ formant le squelette fulvénique n'apportent qu'une contribution négligeable et que les électrons π sont entièrement responsables de la polarité observée expérimentalement, tant par les mesures diélectriques que par voie chimique [20]. Le résultat précédent est à noter, si l'on se rappelle que la méthode des orbitales moléculaires habituelle fournit dans son approximation la plus simple un moment de 4,8 D, impossible à ramener au voisinage de la valeur expérimentale par des variations d'intégrales d'échange en fonction de la distance interatomique ; c'est pour réduire cette valeur bien trop élevée que WHELAND et MANN avaient introduit des variations d'intégrales coulombiennes en fonction de la charge électrique [6], mais le procédé conservait un caractère largement empirique, qui laissait l'origine du moment dipolaire du fulvène assez incertaine (cf. infra, discussion).

Energies d'ionisation et d'excitation du fulvène.

Selon la théorie développée par MULLIKEN [19] et ROOTHAAN [8], les orbitales moléculaires obtenues en minimisant l'énergie E_N permettent de déterminer non seulement les caractéristiques de l'état fondamental, mais définissent aussi un certain nombre d'états ionisés et excités qu'on peut utiliser pour l'interprétation de certaines données spectroscopiques. Dans une étude limitée aux électrons π comme celle que nous présentons ici pour le fulvène, les énergies d'ionisation et les énergies d'excitation ainsi calculées fixent la position des différents potentiels d'ionisation et des différentes transitions électroniques possibles que ces électrons peuvent présenter.

Ainsi, le premier potentiel d'ionisation du fulvène est approximativement égal à la différence entre l'énergie de l'état qui résulte de l'enlèvement d'un des électrons appartenant à l'orbitale de plus haute énergie dans l'état fondamental, et celle de l'état fondamental, c'est-à-dire au signe près à l'énergie e_3 de l'orbitale moléculaire φ_3 :

$$I_1 = -e_3 = -W_{2p} - 1{,}90 \text{ e.v.} = 9{,}38 \text{ e.v.} \tag{29}$$

Comme dans la méthode L.C.A.O. habituelle, l'orbitale dont l'énergie fournit le potentiel d'ionisation est

antisymétrique par rapport à l'axe de symétrie de la molécule, et par suite peu différente de l'orbitale la plus haute occupée du butadiène. Par le fait, le résultat précédent est peu différent de celui obtenu par PARR et MULLIKEN ([9]) pour le butadiène (*s*-cis : 9,66 e.v. ; *s*-trans : 9,68 e.v.). Le potentiel d'ionisation d'aucun dérivé fulvénique n'a été mesuré jusqu'ici. Comme les valeurs théoriques calculées avec $Z = 3{,}18$ et $W_{2p} = -11{,}28$ e.v. sont systématiquement un peu trop élevées, le potentiel d'ionisation du fulvène devrait être inférieur de 0,3 e.v. environ à la valeur trouvée expérimentalement pour le butadiène : 9,07 e.v. ([21]) par spectroscopie et 9,21 e.v. ([21bis]) par impact électronique.

De même, les orbitales φ_4, φ_5 et φ_6, non occupées dans l'état fondamental, permettent de calculer les diverses transitions électroniques N → V, responsables du spectre ultra-violet du fulvène. Dans le cas des hydrocarbures conjugués, les transitions les plus basses sont réalisées par le passage de l'un des électrons π appartenant à l'orbitale φ_i dans l'état fondamental à l'orbitale libre φ_j. L'énergie de la transition $i \rightarrow j$ est alors donnée par l'une des expressions :

$$^{1}E_{ij} - E_N = (e_j - e_i) - J_{ij} + 2\,K_{ij} \qquad (30)$$

$$^{3}E_{ij} - E_N = (e_j - e_i) - J_{ij} \qquad (31)$$

selon qu'on considère l'état singulet ou l'état triplet résultant. Il existe ainsi pour le fulvène neuf états monoexcités (singulets et triplets), dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau II (*). Nous avons indiqué dans la dernière colonne de ce tableau le moment de transition Q de chacun d'eux :

$$Q = \sqrt{2} \int \varphi_i\, \vec{r}\,(\nu)\, \varphi_j\, d\tau^{\nu} \qquad (32)$$

$$= \sqrt{2} \sum_p \Big(c_{ip}\, c_{jp} + \sum_{q \neq p} S_{pq}\, c_{ip}\, c_{jq}\Big) \cdot \vec{\rho}_p \qquad (33)$$

$\vec{r}(\nu)$ et $\vec{\rho}_p$ étant respectivement le vecteur caractérisant la position de l'électron ν et celle de l'atome *p*. Le moment Q est dirigé le long de l'axe de symétrie du fulvène ou le long de l'axe perpendiculaire, selon que l'état excité mis en jeu appartient à la représentation A_1 ou B_2 du groupe C_{2v}. Ces moments sont liés aux forces oscillatrices moyennes *f* caractérisant l'intensité des diverses transitions électroniques par la relation ([22]) :

$$f = 1{,}085 . 10^{-5}\, \nu\, D \qquad (34)$$

avec :

$$D = Q^2$$

(*) On peut vérifier que le passage des deux électrons de l'orbitale φ_3 sur une des orbitales libres fournit des états d'énergie plus élevée que les neuf états monoexcités ; ceux-ci correspondent donc effectivement aux transitions les plus basses.

où ν est la fréquence en cm^{-1} et D la force dipolaire en $Å^2$ de la transition.

TABLEAU II

Energies de transition théoriques

$i \rightarrow j$	$e_j - e_i$	J_{ij}	K_{ij}	$^{1}E_{ij} - E_N$	$^{3}E_{ij} - E_N$	Q	
3 → 4	10,515	7,704	1,068	4,946	2,811	B_2	0,1487
2 → 4	11,439	8,592	2,335	7,518	2,847	A_1	0,8258
1 → 4	15,080	8,247	1,450	9,734	6,833	A_1	0,0329
3 → 5	15,343	9,736	2,351	10,309	5,608	A_1	0,4692
3 → 6	15,374	8,203	1,250	9,670	7,171	B_2	0,6921
2 → 5	16,268	7,664	0,897	10,398	8,603	B_2	......
2 → 6	16,299	8,876	1,741	10,905	7,422	A_1	......
1 → 5	19,908	8,426	1,009	13,500	11,482	B_2	......
1 → 6	19,939	9,091	1,185	13,217	10,848	A_1	......

(*) Energies en e.v.

Le spectre d'absorption des dérivés fulvéniques dans l'ultra-violet proche comprend deux bandes : l'une d'intensité faible vers 3.600 Å et l'autre d'intensité plus forte vers 2.700 Å ([23], [24]), qui ont été identifiées avec les transitions N → V_1 et N → V_2 du fulvène ([5]). La comparaison des résultats théoriques avec les données expérimentales déduites de cette hypothèse est indiquée dans le tableau III.

TABLEAU III

Transitions N→V dans le fulvène (*)

	Calculés			Observés		
	N → V (1)	D	*f* (2)	N → V (1)	D	*f*
$^{1}B_2$	4,95	0,044	0,013	3,4	0,040	0,012
$^{1}A_1$	7,51	1,36	0,55	4,6	0,80	0,32

(1) Energies en e.v.
(2) Valeurs calculées d'après (34) avec $\nu = \nu_{exp}$.

Comme dans les calculs relatifs au butadiène et au benzène ([9], [25]), l'accord numérique entre les valeurs des énergies de transition n'est pas très satisfaisant ; l'écart entre les résultats théoriques et expérimentaux est du même ordre de grandeur que dans ces composés (7,8 et 8,2 e.v. au lieu de 6,0 e.v., et 5,8 e.v. au lieu de 4,9 e.v. pour la transition N → V_1

(*) Selon d'anciennes mesures, le spectre d'absorption des dérivés fulvéniques présente une troisième bande vers 2.000 Å (cf. réf. 22), mais l'identification de cette bande à l'aide des données du tableau II est très incertaine.

des butadiènes cis et trans et du benzène), et l'on peut dire seulement que la théorie rend compte qualitativement de l'effet bathochrome du spectre du fulvène par rapport au butadiène et au benzène. Au contraire, la comparaison des forces oscillatrices calculées et observées montre que les moments de transition sont en excellent accord avec les données expérimentales : la théorie indique l'existence d'une première bande d'absorption de très faible intensité, suivie vers les courtes longueurs d'onde d'une bande plus intense, conformément à l'interprétation du spectre des dérivés fulvéniques donnée antérieurement ([5]). Ce résultat est important, car des doutes s'étaient élevés sur l'identification de la première bande du fulvène, que certains auteurs espéraient de forte intensité ([26]). Cependant, il serait vain d'attacher une importance exagérée à l'accord numérique complet obtenu pour l'intensité de la première bande, ou à la faible discordance observée pour la seconde, car indépendamment des causes d'erreur propres à la méthode du champ moléculaire self-consistent sous la forme actuelle, la nature même des données expérimentales utilisées ici peut fausser la comparaison : les mesures ont été effectuées en solution sur des dérivés alcoylés du fulvène, alors que les calculs théoriques se rapportent au spectre du fulvène lui-même en phase gazeuse. La théorie classique de la dispersion de la lumière permet, en principe, de déterminer le facteur correctif dont il convient d'affecter les mesures d'intensité réalisées en solution ([27]), mais on sait que la théorie est loin d'être toujours vérifiée, même qualitativement, en particulier pour les diènes conjugués apparentés au fulvène ([28, 29]). Quant à l'effet des groupements alcoylés, on admet généralement qu'il est minimum dans le cas de transitions pour lesquelles le vecteur Q est dirigé perpendiculairement à la direction du substituant et maximum dans le cas où Q est dirigé parallèlement à cette direction ([30]) ; il devrait donc être faible pour les transitions $^1B_2$ du fulvène et appréciable pour les transitions $^1A_1$ comme la transition $N \rightarrow V_2$.

Quoi qu'il en soit, les indications de la méthode du champ moléculaire self-consistent sont beaucoup plus vraisemblables que celles de la méthode L.C.A.O. habituelle, qui fournit toujours des forces oscillatrices bien trop élevées, conduisant à l'emploi d'un facteur de réduction empirique. Ce facteur était même très élevé pour le fulvène, où l'on trouvait des forces oscillatrices égales à 0,06 pour la première bande et à 0,97 pour la seconde ([22, 31]). L'exemple du butadiène montre que le succès de la méthode self-consistente dans l'étude des intensités n'est pas limité au fulvène : alors que la méthode L.C.A.O. habituelle indique pour la transition $N \rightarrow V_1$ du butadiène *s*-trans une force oscillatrice égale à 1,3 au lieu de 0,53 expérimentalement ([22]), on trouve 0,61 en utilisant les orbitales moléculaires de Parr et Mulliken. Le fait méritait d'être souligné, car l'exagération des forces oscillatrices avait été considérée comme un trait essentiel des méthodes fondées sur l'emploi d'une fonction d'onde du type (1) et la diminution de celles-ci au moyen des interactions de configuration comme une preuve décisive des mérites de cette dernière méthode ([32]).

Discussion.

Dans la mesure où l'exemple du fulvène a une portée suffisamment large, on peut donc dire que l'étude des hydrocarbures non saturés par la méthode du champ moléculaire self-consistent utilisée ici, rencontre des succès plus grands dans le calcul des grandeurs rattachées aux caractéristiques structurales (moments électriques) que dans celui des grandeurs purement énergétiques. Comme les grandeurs structurales font intervenir surtout les coefficients c_{ip} des orbitales moléculaires, ce résultat un peu surprenant signifie sans doute que la forme des orbitales obtenues par cette méthode est relativement correcte. Le désaccord relatif aux niveaux d'énergie proviendrait alors des intégrales atomiques, dont les valeurs fausseraient le calcul des intégrales moléculaires I, J et K sans avoir d'effet global appréciable sur les coefficients eux-mêmes. A cet égard, les approximations faites pour le calcul des intégrales multicentriques et le choix des orbitales atomiques de départ pourraient bien entrer en ligne de compte.

Malgré ces imperfections, la méthode du champ moléculaire self-consistent fournit dans l'ensemble des résultats beaucoup plus satisfaisants que la méthode L.C.A.O. habituelle. Pour étudier de plus près les améliorations apportées par l'emploi de la méthode self-consistente, il est utile de comparer les paramètres α_p et β_{pq} que cette méthode permet de définir :

$$\alpha_p = L_{pp} \qquad \beta_{pq} = L_{pq} - S_{pq}\left(\frac{\alpha_p + \alpha_q}{2}\right) \quad (35)$$

avec les intégrales de Coulomb α_p et les intégrales d'échange β_{pq} postulées par la méthode semi-empirique habituelle.

Bien que l'identification entre les paramètres self-consistents α_p et β_{pq} et les intégrales de Coulomb et d'échange semi-empiriques ne soient pas complète en raison des différences de structure des deux méthodes, le tableau IV jette un doute sur l'hypothèse communément faite dans la méthode L.C.A.O. habituelle, qui consiste à supposer différentes de zéro uniquement les intégrales d'échange β_{pq} entre carbones contigus sur le schéma chimique de la molécule. L'exagération des moments électriques prévus par

Tableau IV

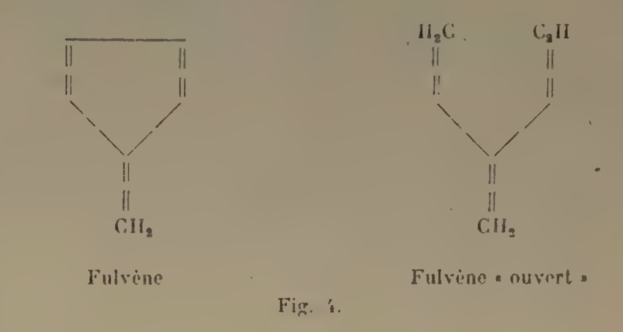
Paramètres self-consistents α_p et β_{pq} (e.v.)

p	I_{pp} (1)	α_p	pq	I_{pq} (1)	S_{pq}	β_{pq}
a	5,1806	— 6,10	*ab*	— 5,0660	0,27854	— 6,51
b	5,1569	— 6,12	*ac*	— 0,9339	0,04987	— 1,19
e	3,7493	— 7,53	*ad*	— 0,1605	0,04601	— 0,40
f	5,7182	— 5,56	*ae*	— 2,1476	0,23281	— 3,19
			af	— 1,1441	0,03313	— 1,32
			bc	— 2,1999	0,23281	— 3,40
			be	— 0,9758	0,05298	— 1,21
			bf	+ 0,3287	0,00322	+ 0,31
			cf	— 5,1607	0,27854	— 6,48

(1) Eléments de matrice self-consistents calculés avec W_{2p} comme zéro d'énergie.

cette méthode est peut-être due en partie à cette approximation de calcul, car l'introduction d'intégrales d'échange non nulles entre atomes non chimiquement liés réduit considérablement le moment dipolaire ([33]). On peut donc penser qu'il devrait être possible d'obtenir une amélioration importante des moments de la méthode habituelle par un choix approprié d'intégrales d'échange, par exemple en postulant une proportionnalité directe entre intégrales d'échange et intégrales de recouvrement ; malheureusement, les valeurs du tableau IV semblent indiquer que cette approximation déjà très grossière dans le cas de deux atomes voisins, n'a plus grande signification pour les intégrales lointaines. Quant aux paramètres α_p, ils varient dans le même sens que les charges électriques de la figure 3, ce qui justifie qualitativement les correctifs d'intégrales coulombiennes introduits par Wheland et Mann ([6]) ; mais l'exemple du fulvène n'est pas tout à fait probant, car les variations du tableau IV sont en fait largement déterminées par le caractère primaire (sommet *f*), secondaire (*a* et *b*) ou tertiaire (*e*) du carbone considéré.

D'une manière générale, il semble bien que l'emploi de la méthode du champ moléculaire self-consistent fasse apparaître le problème des hydrocarbures conjugués sous un jour assez nouveau. La distinction fondamentale entre hydrocarbures alternants et non alternants, introduite par la méthode semi-empirique, se trouve supprimée : sauf dans des cas exceptionnels comme le benzène, la distribution des charges électriques π n'est plus uniforme, quelle que soit la catégorie d'hydrocarbures considérée. Ainsi, si l'on calcule le moment dipolaire du butadiène *s*-cis à partir des orbitales moléculaires de Parr et Mulliken, on trouve un moment dipolaire de 0,33 D dirigé vers la liaison médiane de la molécule. Ces caractéristiques se retrouvent sous une forme seulement accentuée dans le fulvène. En fait, on peut penser que la notion même d'hydrocarbures alternants ou non alternants n'a pas de signification profonde, car elle est liée à des approximations de calcul dont il est sans doute difficile de s'affranchir, mais qu'il n'est pas nécessaire de faire, même dans la méthode habituelle. La comparaison du fulvène avec le cis méthylène-pentadiène 1.1 ou « fulvène ouvert » est particulièrement instructive à cet égard.



Fulvène Fulvène « ouvert »

Fig. 4.

Dans la méthode semi-empirique, l'absence de liaison σ entre les atomes *b* et *c* du fulvène ouvert entraîne l'annulation de l'intégrale d'échange β_{bc} ; contrairement au fulvène, ce composé ne possède donc plus de cycle à nombre impair de côtés et ne présente plus de déplacement intramoléculaire des charges électriques π. Selon la méthode self-consistente que nous avons utilisée dans cet article, les orbitales moléculaires décrivant les électrons π d'un hydrocarbure conjugué sont déterminées par la disposition géométrique des atomes de carbone formant la molécule, indépendamment de la présence ou de l'absence d'une liaison σ entre deux atomes donnés. Comme les dimensions du fulvène ouvert sont certainement très voisines de celles du fulvène, il ne devrait donc exister que des différences de détail entre les orbitales moléculaires de ces composés ; en particulier, la distribution des charges dans le fulvène ouvert serait très semblable à celle du fulvène. Il ne semble donc pas qu'un calcul fondé sur la méthode des orbitales moléculaires puisse valablement faire état de différences essentielles entre les deux composés, tant qu'on se limite à l'étude des électrons π.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. L. Sklar. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 669.

(2) A. Pullman, B. Pullman et P. Rumpf. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 280.

(3) O. Klément. — *Helv. Chim. Act.*, 1952, **35** 1676.

(4) A. Pullman, B. Pullman et P. Rumpf. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 757.

(5) A. Pullman, G. Berthier et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1097.
(6) G. W. Wheland et D. E. Mann. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 264.
(7) L. M. Sverdloff et M. A. Kovner. — *Izv. Akad. Nauk Ser. phys.*, 1948, **12**, 582.
(8) C. C. J. Roothaan. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.
(9) R. G. Parr et R. S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.
(10) V. Schomaker et L. Pauling. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1769.
(11) Par exemple R. G. Parr et B. L. Crawford. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 526.
(12) H. J. Kopineck. — *Zeitsch. f. Naturf.*, 1950, **5 a**, 426.
(13) A. L. Sklar. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 984.
(14) M. Goeppert-Mayer et A. L. Sklar. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 645.
(15) G. Berthier. — *J. Chimie phys.*, 1953, **50**, 194.
(16) M. Mayot. — *Ann. Astrophys.*, 1950, **13**, 282.
(17) R. S. Mulliken et R. G. Parr. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1271.
(18) B. Pullman et A. Pullman. — *Les Théories électroniques de la Chimie organique*, chap. V, Masson, Paris, 1952.
(19) R. S. Mulliken. — *J. Chimie phys.*, 1949, **46**, 680.
(20) D. Lavie et E. D. Bergmann. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 250.
(21) W. C. Price et A. D. Walsh. — *Proc. Roy. Soc.*, 1940, **A 174**, 220.
(21bis) J. D. Morrison et A. J. C. Nicholson. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1021.
(22) R. S. Mulliken et C. A. Rieke. — *Rep. Prog. Phys.*, 1941, **8**, 231.
(23) E. D. Bergmann et Y. Hirshberg. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1091.
(24) J. H. Day et J. C. Lukman. — *Ohio J. Sc.*, 1952, **52**, 335.
(25) C. C. J. Roothaan et R. G. Parr. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1001.
(26) J. R. Platt. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 101.
(27) N. Q. Chako. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 644.
(28) L. W. Pickett, E. Paddock et E. Sackter. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1073.
(29) L. E. Jacobs et J. R. Platt. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 1137.
(30) R. N. Jones. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 353.
(31) A. Pullman et coll. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 702.
(32) C. A. Coulson, D. P. Craig et J. Jacobs. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **A 206**, 297.
(33) J. I. F. Alonso. — *C. R.*, 1951, **233**, 56.

COMPOSÉS SEMI-CONDUCTEURS DU BORE AVEC LE CARBONE ET L'ALUMINIUM

par J. LAGRENAUDIE
E. N. S., Physique

Manuscrit reçu le 2-4-53

SOMMAIRE

Les borures $B^{12}Al$ et B^4C et le borocarbure d'aluminium de WÖHLER sont des semi-conducteurs, et leurs énergies d'activation sont de : 0,7 eV au moins pour B^4C, selon mesures thermiques ; 1,7 eV pour $B^{12}Al$ et 2,4 eV pour le borocarbure, selon mesures photo-électriques.

Le seul composé bien défini de bore et carbone est le carbure B^4C dont la structure a été déterminée (HOARD, JDANOW) et dont, selon RIDGWAY, la conductivité décroît avec la température. D'autre part, on connaît un borure d'aluminium $B^{12}Al$, en paillettes bleues, étudié chimiquement par BILTZ, et un boro-carbure d'aluminium, dû à öWHLER, considéré souvent comme un cristal mixte B^4C + $B^{12}Al$. Le comportement semi-conducteur de ces composés a été étudié par photoconductivité, variation de résistance avec la température (pour le borure de WÖHLER), et transparence en visible et infrarouge.

Les mesures optiques ont été effectuées en lumière hachée à fréquence musicale, et avec emploi d'un amplificateur à détection synchrone ; la source était un arc à charbons, présentant deux bandes gazeuses vers 0,36 et 0,38 μ. L'arc a été étalonné, en répartition spectrale, avec une thermopile.

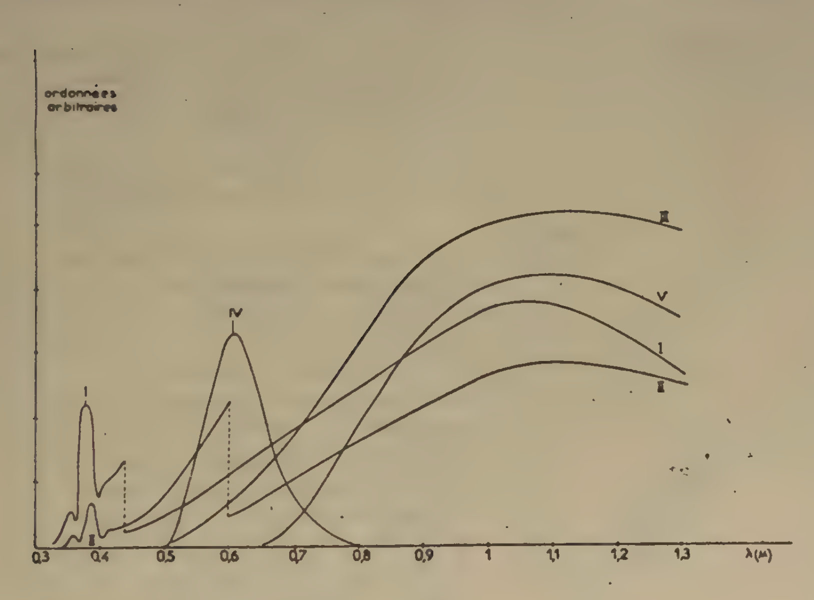


Fig. 1.

I Réponse spectrale : arc à charbons, avec thermopile.
II Réponse spectrale : arc à charbons, avec cellule PbS.
III Transparence du borure de WÖHLER. Réception sur cellule PbS.
IV Transparence du borure de WÖHLER. Réception sur cellule au Se.
V Transparence de $B^{12}Al$. Réception sur cellule PbS.

Pour étudier la transparence, l'échantillon était placé sur la fente d'entrée du spectrographe, et la lumière de l'arc, concentrée sur lui ; la réception se faisait sur une cellule au Se ou au PbS ; la réponse de la cellule, sans interposition d'aucun corps, a été effectuée aussi avec le même spectrographe, pour la comparaison.

Sur plusieurs échantillons de chaque composé, on a pu établir que, pour le borure de WÖHLER, les seuils de photoconductivité et d'absorption se placent vers 0,5 μ tous deux, le borure étant transparent dans le jaune, le rouge et l'infrarouge, et photosensible dans le bleu, le violet et l'ultraviolet ; pour le borure $B^{12}Al$, le seuil photo-électrique se place à 0,7-0,75 μ et le seuil d'absorption vers 0,7 μ ; ce dernier composé apparaît, en lame mince, transparent à l'œil nu, d'un beau rouge profond.

Le borure de WÖHLER est en grains très réfringents, jaunes-bruns, et la mesure de transparence y est plus délicate que pour $B^{12}Al$, en paillettes à faces parallèles. La sensibilité spectrale semble très élevée vers 0,38 μ pour le borure de WÖHLER, et plutôt

vers 0,5 µ pour $B^{12}Al$. Les deux borures sont très résistants à température ordinaire, un grain de 1 mm³ ayant une résistance de 1 à 10 mégohms.

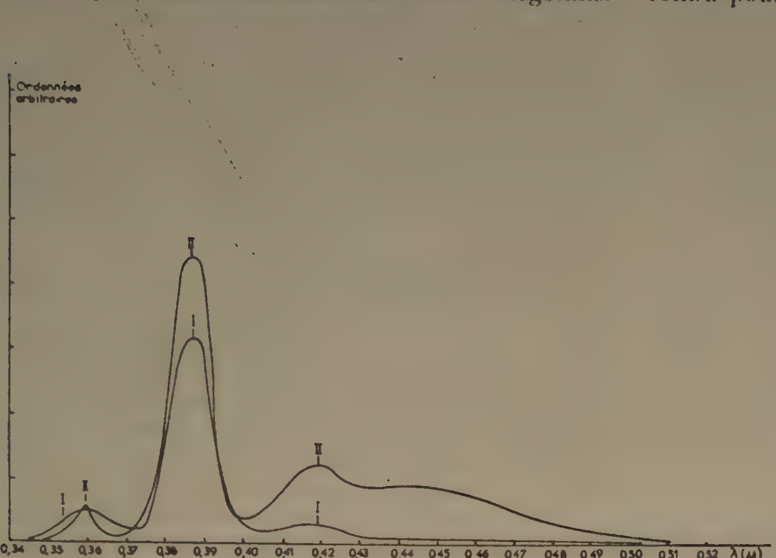


Fig. 2. — Photoconductivité du borure de WÖHLER (éclairé avec arc à charbons).

La transparence absolue a été estimée, en ordre de grandeur, à une longueur d'onde donnée :

Borure de WÖHLER
- nº 1 épaisseur 1 mm λ = 0,7 µ Tr 0,4 %
- nº 2 épaisseur 1 mm λ = 1 µ Tr 0,6 %
- nº 3 épaisseur 1 mm λ = 1 µ Tr 0,16 %

$B^{12}Al$
- nº 1 épaisseur 0,12 mm λ = 0,7 µ Tr 1 %
- nº 2 épaisseur 0,16 mm λ = 0,75 µ Tr 1 %

Les énergies d'activation optique semblent, selon les mesures indiquées, se placer à : 2,4 eV environ pour le borure de WÖHLER et 1,7 eV environ pour $B^{12}Al$, à température ordinaire. Par élévation de température, depuis l'ambiante jusqu'à 350-400° C environ, on observe, au microscope, un changement de la couleur de transparence pour les deux composés : dans le borure de WÖHLER, les zones jaune-vert virent au jaune d'or, le jaune vif à l'orangé ou au rouge brique ; dans $B^{12}Al$, les parties transparentes virent du rouge groseille au rouge sombre ou même au noir ; ces déplacements de couleur avec la température sont reversibles, et sont attribuables à une augmentation du nombre d'électrons libres (dus à impuretés) et, probablement aussi, une diminution de l'énergie intrinsèque par élévation de température (cas bien connu pour Si, Ge, et CdS).

Pour B^4C, assez impur même en cristaux bien formés, la photo-conductivité a été observée nettement en lumière blanche, à fréquence élevée (jusqu'à 1.000 p.-s.), mais, en monochromatique, seule la poudre NORTON, très fine et en couche mince, a donné une réponse décelable, les fentes du spectrographe étant largement ouvertes ; la réponse commence à 0,65 µ environ et reste constante de 0,8 µ à 1,3 µ (limite permise par le spectrographe) ; le seuil est donc de 1,3 µ au moins, soit une énergie optique de 0,9 eV au plus. La poudre de B^4C est beaucoup plus sensible que le produit en cristaux. Le signal obtenu en lumière totale de l'arc est réduit au 1/3 de sa valeur par interposition d'un filtre à infrarouge coupant tout le spectre visible.

Les mesures thermiques ont été effectuées, sous atmosphère protectrice, sur divers échantillons de borure de WÖHLER et de B^4C, et traduites sur le diagramme $\left(\log_{10} R \,/\, \frac{1}{T}\right)$, se manifestent par des lignes brisées, à coudes assez nets, dont les parties rectilignes correspondent à différents niveaux d'impureté,

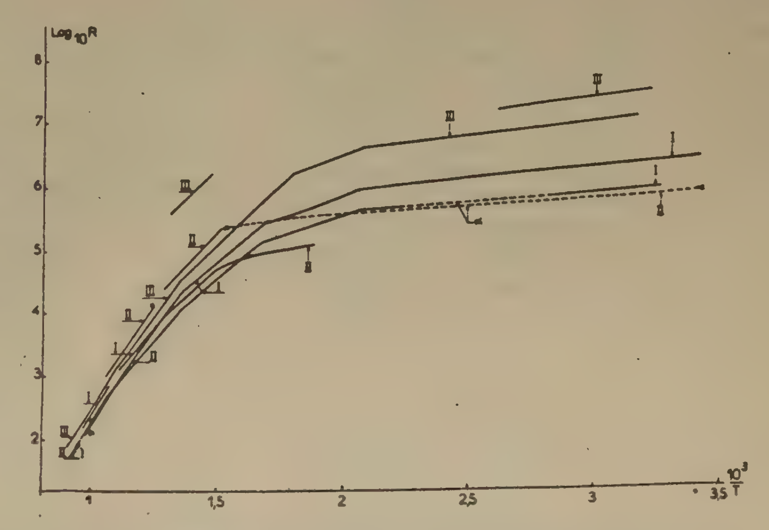


Fig. 3. — Loi Résistance. Température pour le borure de WÖHLER (les traits en pointillé, α, sont interpolés), 3 échantillons.

dont l'énergie d'activation respective est de plus en plus élevée, quand le domaine de température correspondant est lui-même plus élevé ; sur certains échantillons, des niveaux d'impuretés trouvés ailleurs, peuvent ne pas apparaître, mais les résultats sont d'un bon accord ; du côté des hautes températures, on atteint le domaine intrinsèque, sauf sur certains échantillons trop impurs. On trouve ainsi les énergies d'activation :

B^4C 0,32 ; 0,50 0,70 eV (intrinsèque)
Borure de Wöhler 0,20 ; 0,70 ; 1,4 ; 2,2 ; 2,5 à 2,6 eV.

Pour B^4C, l'énergie d'impuretés est importante dès la température ordinaire, et peut rendre le produit utilisable comme thermistor, sous forme de lamelles minces monocristallines ; mais l'énergie intrinsèque semble faible, inférieure notamment à celle du bore libre et de $B^{12}Al$, ce qui pose un problème de structure, en raison de certaines analogies entre B^4C et le bore libre.

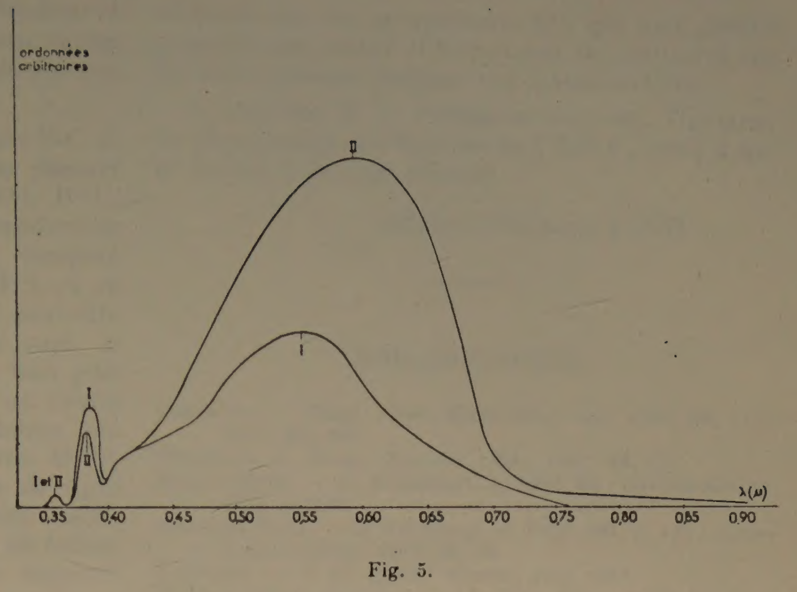


Fig. 5.

I Photo conductivité de $B^{12}Al$ (éclairé avec arc à charbons).
II Réponse spectrale de la cellule LMT au Se (éclairée avec arc à charbons).

Pour le borure de Wöhler, les niveaux d'impuretés sont nombreux et à énergie élevée, ce qui peut se justifier par la complexité de la structure. L'énergie intrinsèque mesurée par voie thermique, supérieure à l'énergie optique, se rapporte en réalité au zéro absolu, si on admet pour cette énergie la loi $E = E_0 + aT$; la pente des courbes sur le diagramme semi-logarithmique donne en réalité E_0. Il semble bien que E décroisse quand T s'élève, comme indiqué précédemment.

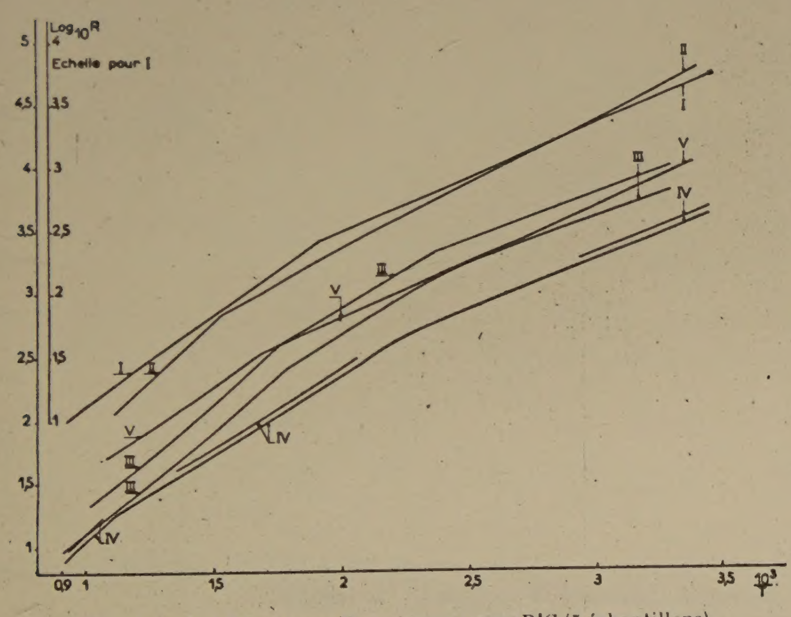


Fig. 4. — Loi Résistance. Température pour B^4C (5 échantillons).

En raison de sa conductibilité assez élevée, le carbure B^4C peut sembler intéressant éventuellement comme détecteur ; cependant, les caractéristiques courant-tension observées à l'oscillographe pour un contact B^4C-pointe métallique, sont généralement symétriques (ohmiques, ou incurvées en S) ; sur B^4C fondu, taillé et poli, on a pu néanmoins observer quelques effets rectifiants faibles, avec contact par pointe de tungstène ; on a atteint par exemple, à fréquence de 50 p-sec. : sous 2,5 volts alternatifs, charge nominale de 16.000 Ω : 8 μ A redressé moyen ; sous 2,5 volts avec charge de 32.000 Ω : 4 à 6 μ A redressé. Bien que peu prometteur comme redresseur, B^4C semble posséder une faible barrière de surface, indépendante de la nature du métal de la pointe. La dissymétrie observée a été toujours dans le sens $B^4C \rightarrow$ métal.

Des observations thermo-électriques qualitatives, effectuées sur B^4C en grains ou fondu, ont montré que les morceaux étaient tous de type *p*, en accord avec les effets rectifiants. On peut penser que les impuretés électriquement actives, qui se manifestent dans la conductivité

à température ambiante, sont d'origine physique et du type accepteur, comme cela semble être le cas dans le bore libre ; c'est aussi le cas admis souvent pour Se et Te.

Les observations faites sur les composés B-C et B-C-Al montrent que, contrairement à la plupart des borures métalliques (type B^6La, B^2Al, $B^{12}U$, B^4Ce), le composé $B^{12}Al$ n'est pas un conducteur métallique, mais vraisemblablement un composé covalent entre Al et B (ou un groupe B^{12}), et ce genre de liaison bore-métal se retrouve peut-être dans des composés homologues. D'autre part, le borure de Wöhler, à énergie intrinsèque bien plus élevée que soit B^4C, soit $B^{12}Al$, est moins un cristal mixte des deux qu'une véritable combinaison. On peut rapprocher l'exemple de la pyrargyrite Sb^2S^3, 3 Ag^2S, rouge transparente, combinaison de Ag^2S et Sb^2S^3 dont l'énergie intrinsèque est moindre. Enfin, il faudra, lorsque les structures de $B^{12}Al$ et du borure de Wöhler seront connues, étudier les rapports qu'elles présentent avec celle du bore libre ; il est probable que, dans ce dernier, les niveaux électroniques liés les plus élevés (bande pleine), ne proviennent pas des groupements B^{12}, qui sont connus dans B^4C (en réalité $B^{12}C^3$) et ont été retrouvés sur du bore germiné préparé par Laubengayer.

Je remercie M. le Professeur Rocard, Directeur du Laboratoire de Physique de l'E.N.S., grâce à qui ce travail a pu être effectué.

Octobre 1952-janvier 1953.

BIBLIOGRAPHIE

Ridgway. — *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1934, **66**, 117 ; 1933, **63**, 369.
Thibault. — *Trans. Am. Soc. Met.*, 1947, **38**, 271.
Naray-Szabo. — *Z. Kristallogr. A*, 1936, **94** ; *Strukturberichte*, 1936, p. 127.
Halla et Weil. — *Z. Kristallogr. A*, 1939, **101**, p. 435 ; *Naturwissenschaften*, 1939, **27**, 96.
Lafferty. — *J. of Applied Physics*, mars 1950.
Jdanow et Sevastyanow. — *J. Phys. Chem. U.S.S.R.*, 1943, **17** ; *C. R. Ac. Sci. U.R.S.S.*, 1943, **32**.
Hoard et Clarck. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**.
Hoard. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**.

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France — 6-1953.
Dépôt légal 2e trimestre 1953. — N° 5402.